VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ



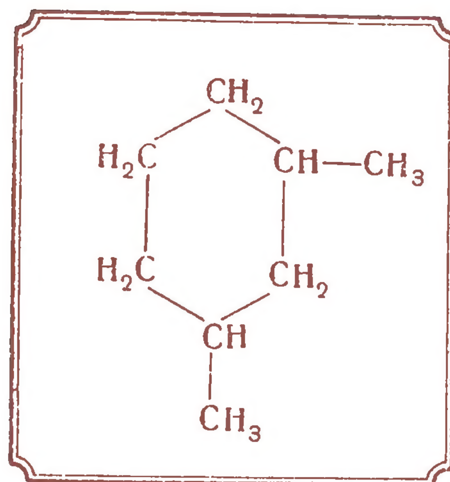
Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
академика А. А. БАЛАНДИНА
(ответственный редактор),
члена-корр. АН СССР Н. И. ШУЙКИНА,
члена-корр. АН СССР Н. С. НАМЕТКИНА

СОСТАВИТЕЛЬ
А. Н. ЗЕЛИНСКИЙ

БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК
А. А. БАЛАНДИНА, Н. Е. ЗЕЛИНСКОЙ,
А. Н. ЗЕЛИНСКОГО



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1968

УДК 082.1:547

«Классики науки» — Н. Д. Зелинский

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

основана академиком *С. И. Вавиловым*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

академик *И. Г. Петровский* (председатель),
академик *А. А. Имшенецкий*, академик *Б. А. Казанский*,
академик *Б. М. Кедров*, член-корреспондент АН СССР *Б. Н. Делоне*,
профессор *И. В. Кузнецов* (зам. председателя),
профессор *Ф. А. Петровский*, профессор *Л. С. Полак*,
профессор *Н. А. Фигуровский*, профессор *И. И. Шафрановский*
докт. ист. наук *Д. В. Ознобишин* (ученый секретарь)

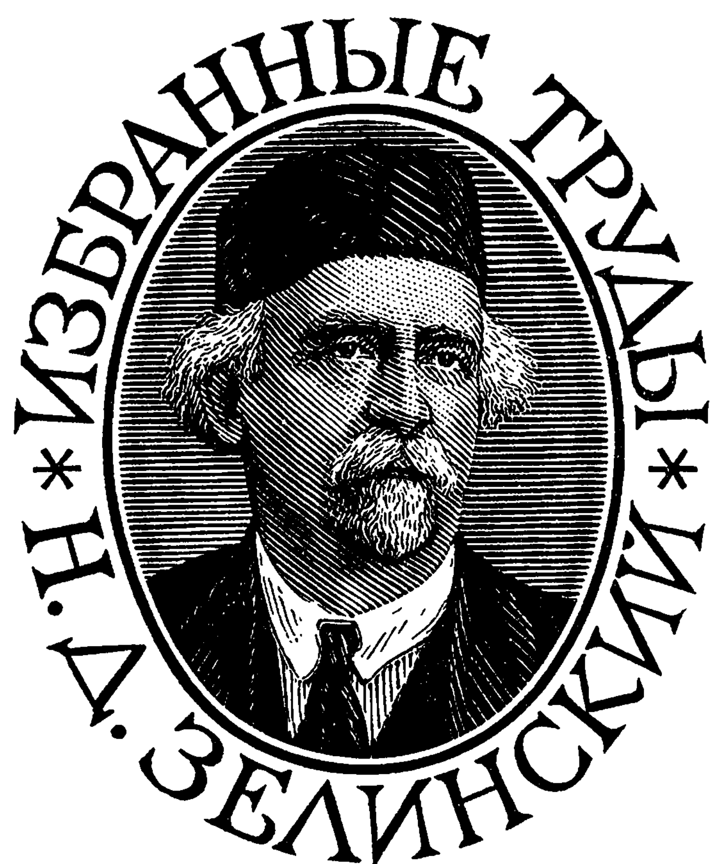
Избранные труды. (Серия «Классики науки») **Зелинский Н. Д.** Изд-во «Наука», 1968 г., стр. 688.

В книге содержатся труды Н. Д. Зелинского по органическому синтезу, органическому катализу, химии нефти, химии аминокислот и белков, а также работы по физической и технической химии.

Настоящее издание ставит своей целью ознакомить широкие круги научной общественности с наиболее известными и основополагающими работами Н. Д. Зелинского, многие из которых вошли в фонд мировой науки.

Таблиц — 110. Иллюстраций — 17. Библ.— 1181 назв.

2-5-3
305-67 (II)


ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ
* Н.Д. ЗЕЛИНСКИЙ *

ОТ РЕДАКЦИИ

С именем Николая Дмитриевича Зелинского связана целая эпоха в истории русской и мировой химической науки. Н. Д. Зелинский был современником Д. И. Менделеева и И. И. Мечникова, соратником К. А. Тимирязева и Н. А. Умова, другом И. М. Сеченова и В. И. Вернадского. Еще в конце прошлого века работы Н. Д. Зелинского в области органической химии получили европейскую известность, а созданный им в годы первой мировой войны угольный противогаз сделал имя ученого известным всей России. После Великой Октябрьской социалистической революции фундаментальные исследования Н. Д. Зелинского и его школы легли в основу важнейших отраслей химической промышленности нашей страны, связанных с переработкой нефти и имеющих оборонное и народнохозяйственное значение. За 70 лет своей научной деятельности Н. Д. Зелинский опубликовал свыше 700 научных работ, многие из которых вошли в золотой фонд мировой химии.

Исключительное значение работ Н. Д. Зелинского определяется тем, что он явился одним из основоположников важнейших разделов органической химии, например: химии полиметиленовых (циклопарафиновых) углеводородов, химии нефти, катализа органических соединений. С именем Н. Д. Зелинского неразрывно связано возникновение и развитие таких методов органического катализа, играющих основную роль в современной переработке углеводородного сырья, как дегидрогенизация, диспропорционирование водорода (необратимый катализ), крекинг и изомеризация.

Для развития органической химии огромное значение имеют исследования Н. Д. Зелинского в области аминокислот и белков: здесь он не только создал ставшие классическими синтетические методы, но и дал теоретические выводы, проливающие свет на истинное строение сложнейших

природных веществ — белков. Не менее значительны работы Н. Д. Зелинского по вопросам происхождения нефти, основанные на исключительных по убедительности опытных данных.

Напомним, наконец, что обширные физико-химические исследования Н. Д. Зелинского, приведшие его к созданию угольного противогаза, представляют научную основу современной противогазовой техники и являются крупным вкладом в науку об адсорбции. Очень многие работы Н. Д. Зелинского оказали большое, иногда решающее влияние на развитие различных разделов химии. Для всех работ Н. Д. Зелинского характерны широкий диапазон, глубина, строгая научность, что достигается гармоническим сочетанием в них теории и практики. Вместе с тем труды Н. Д. Зелинского отражают непрерывное развитие созданной им более 60 лет назад крупнейшей русской научной школы химиков-органиков и ее роль в развитии современной органической химии и химической технологии.

В 1941 г. Издательство Академии наук СССР выпустило в свет «Избранные труды» академика Н. Д. Зелинского в двух томах. В это издание вошли далеко не все труды ученого, несмотря на то, что объем двухтомника составлял около 120 печатных листов. За время, истекшее после выхода этого издания и вплоть до своей кончины в 1953 г., Н. Д. Зелинский опубликовал результаты многих десятков своих исследований, проведенных в этот период не только в ранее разрабатывавшихся им областях органической химии, но и в иных направлениях, в которых он проложил новые оригинальные пути. В то же время в его биографии появились страницы, еще более ярко рисующие его как выдающегося общественного деятеля. Все это сделало необходимым новое, более полное издание трудов Н. Д. Зелинского, которое было осуществлено Издательством Академии наук СССР в 1954—1961 гг., выпустившим его труды в четырех томах.

Издание «Избранных трудов» академика Н. Д. Зелинского в серии «Классики науки» преследует цель ознакомить широкие круги научной общественности страны с наиболее известными и основополагающими работами ученого, многие из которых не потеряли своей актуальности и в настоящее время и представляют интерес не только для специалистов-химиков, но и для естествоиспытателей широкого профиля.

В издании отражены следующие разделы работ Н. Д. Зелинского: органический синтез, органический катализ, химия нефти, химия аминокислот и белков, биохимия, а также работы по физической и технической химии. В издание включены также некоторые работы ученого, касающиеся истории химии.

В книге помещен очерк о жизни и деятельности Н. Д. Зелинского, в котором использованы некоторые не публиковавшиеся ранее материалы, а также библиография его работ.

Ввиду разнообразия и широты научных интересов автора весь огромный материал его трудов, после выбора наиболее интересных работ для настоящего издания, разбит на разделы по тематическим признакам, а эти разделы расположены, насколько это возможно, в историческом порядке. Отдельные работы внутри разделов следуют друг за другом в хронологической последовательности. Большинство иконографических материалов, использованных в настоящем издании, публикуется впервые.

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ



О ПОЛУЧЕНИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНООСНОВНЫХ БРОМОКИСЛОТ

ЖРХО, 19, 585—587, 1887

Из химической лаборатории Новороссийского университета

Некоторое время тому назад, нуждаясь для своей работы в значительном количестве α-бромпропионового эфира, мне пришлось убедиться в непригодности способа Фриделя и Махука [1], по которому, как известно, соответствующая жирная кислота нагревается с бромом в запаянных трубках от 140 до 160°. Не говоря уже о том, что по этому способу нельзя сразу брать в реакцию больших количеств брома и кислоты, затруднение встречается еще и в самом нагревании в запаянных трубках при высокой температуре. Очень часто трубки разрывает, что, кроме потери вещества, влечет за собой и некоторую опасность.

Основываясь на том общеизвестном факте, что ангидриды и хлориды кислот бромируются и хлорируются гораздо легче и при более низкой температуре, чем сами кислоты, я и попробовал вести обромление не самой кислоты, а ее бромида, который нет надобности отделять в чистом виде, что очень упрощает манипуляцию бромирования.

Первый опыт я сделал с пропионовой кислотой [2], причем реакцию вел при следующих условиях: в довольно емкую колбу вносится смесь пропионовой кислоты и красного фосфора в количествах, соответствующих отношению: $4CH_3CH_2COOH : P$. Колба соединяется с хорошо действующим длинным холодильником, охлаждается водой, и через делительную воронку прибавляется медленной струей бром в количестве, отвечающем уравнению:



$$4\,CH_3CH_2COOH + P + 5Br \rightarrow 4\,CH_3CH_2COBr + PO(OH)_3 + HBr.$$

Бромистый фосфор *in statu nascendi* очень энергично действует на пропионовую кислоту, превращая ее почти количественно в бромангидрид; выделение бромистого водорода замечается только в слабой степени. Когда таким образом весь бром прибавлен, колбу нагревают на водяной бане до 50—60° и через воронку по каплям прибавляют новые количества брома по равенству:



$$CH_3CH_2COBr + Br_2 \rightarrow CH_3CHBrCOBr + HBr.$$

При этих условиях бромирование идет весьма легко при такой сравнительно низкой температуре.

По прибавлении всего количества брома смесь нагревают до 70—80°, и если пары брома не сгущаются больше в холодильнике, то это служит признаком, что реакция окончена. Смеси дают охладиться и разлагают

продукт реакции водой или спиртом, смотря по тому, что желают получить — обромленную кислоту или ее эфир. В последнем случае по прибавлении некоторого избытка алкоголя эфир осаждают водой, промывают несколько раз и перегоняют, причем почти все количество переходит в пределах 156—160°, не разлагаясь.

Выходы весьма хорошие; так, например, на 500 *г* пропионовой кислоты я получал около 1100 *г* бромпропионового эфира, что составляет почти теоретический выход. Пропускание сухого хлористоводородного газа после разложения бромангидрида абсолютным спиртом почти излишне; иногда, впрочем, это повышает несколько выход на эфир.

Значительные количества бромистоводородного газа, образующиеся как при бромировании, так и при этерификации, можно утилизировать, поглощая его водой и готовя таким образом довольно чистую концентрированную бромистоводородную кислоту.

Желая проверить, насколько этот способ удобен для бромирования и других жирных кислот, я пока исследовал отношение брома при указанных выше условиях к уксусной, нормальной масляной и изомасляной кислотам, причем во всех этих случаях всегда получались в хороших выходах α-обромленные кислоты или их эфиры [1].

Можно ожидать, что и высшие гомологи жирных кислот при этих условиях будут легко бромироваться в α-положении; дальнейшее исследование ведется, и о результатах в ближайшем будущем надеюсь сообщить.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Friedel, V. Machuca. Lieb. Ann., 120, 286, 1861.
2. Н. Д. Зелинский. Ber., 20, 2026, 1887.

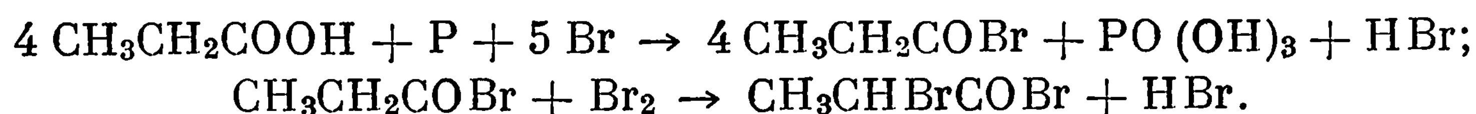
ОБ УДОБНОМ СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФИРА α-БРОМПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ber., 20, 2026, 1887 [2]

Из Лаборатории Геттингенского университета

В связи с тем, что при синтезе α-метиллевулиновой кислоты [1] мне понадобились большие количества эфира α-бромпропионовой кислоты, а метод получения последнего по Фриделю и Махука [2] оказался непрактичным, я позволю себе привести некоторые изменения в способе приготовления эфира этой кислоты. Исходя из того факта, что хлорангидриды и бромангидриды кислот хлорируются и, соответственно, бромируются значительно легче, чем сами кислоты, я проводил получение эфира α-бромпропионовой кислоты следующим образом.

К 300 *г* пропионовой кислоты добавлялось 31 *г* аморфного фосфора и приливалось 400 *г* брома по каплям, пока не прекращалось выделение бромистого водорода. Затем смесь нагревалась на водяной бане в той же колбе, снабженной длинным обратным холодильником, и медленно добавлялось еще 640 *г* брома. Такие количественные соотношения отвечают следующим уравнениям:



$$4\,CH_3CH_2COOH + P + 5\,Br \rightarrow 4\,CH_3CH_2COBr + PO(OH)_3 + HBr;$$
$$CH_3CH_2COBr + Br_2 \rightarrow CH_3CHBrCOBr + HBr.$$

Бромирование протекает быстро при температуре 40—50°. Реакция считается закончившейся, когда в трубке обратного холодильника не видно более паров брома. После охлаждения масса разлагается абсолютным спиртом, эфир отделяется добавлением воды, промывается и фракционируется. Из 300 *г* пропионовой кислоты я получил таким образом 640 *г* эфира α-бромпропионовой кислоты, который переходит без разложения при 156—160°. По этому методу я могу в течение одного дня переработать 500 *г* и более пропионовой кислоты.

Этот метод был разработан в начале прошлого зимнего семестра и, как показали многочисленные опыты, оказался гораздо практичнее прежних методов, поскольку нет необходимости работать с запаянными трубками при 150—160°, а, напротив, можно работать при более низких температурах в открытых сосудах с гораздо большими количествами одновременно. Кроме того, выход является значительно лучшим, так как при примененной нами температуре образуется исключительно α-бромзамещенный продукт, в то время как при использовавшихся ранее высоких температурах наряду с указанным соединением образовывались также значительные количества β-бромзамещенного продукта.

27 июня 1887 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 20, 2017, 1887[3].
2. C. Friedel, V. Machuca. Lieb. Ann., 120, 285, 1861.

О β,β′-ТИОКСЕНЕ И ТЕТРАМЕТИЛТИОФЕНЕ

Ber.. **21**, 1835—1839, 1888[4]

Из Лаборатории Новороссийского университета

В связи с изучением изомерии тиофендикарбоновых кислот мне представлялось весьма желательным приготовить β, β-тиоксен, окислением которого я надеялся прийти к новой так называемой *о*-тиофендикарбоновой кислоте. Весьма ценные исследования Фольгарда и Эрдманна [1] показали, что при перегонке янтарнокислого натрия в присутствии серы и фосфора образуется тиофен, а при перегонке пировиннокислого натрия — монометилтиофен. Если использовать симметричную диметилянтарную кислоту, то образуется аналогичным путем, как это показал я, диметилтиофен. Эта кислота была приготовлена омылением и расщеплением соляной кислотой эфира α, β-диметилэтенилтрикарбоновой кислоты[5], полученного Бишофом и Рахом [2]. Чистая, перекристаллизованная из горячей воды диметилянтарная кислота с температурой плавления 189° нейтрализовалась эквивалентным количеством гидроокиси натрия, раствор выпаривался досуха на водяной бане и остаток высушивался в течение некоторого времени при 140—150°.

Натриевая соль тщательно перемешивалась с двойным по весу количеством трехсернистого фосфора и осторожно перегонялась порциями по 10 *г* из маленькой реторты. Перегонка проводилась таким же образом, как это описано Фольгардом для случая янтарной кислоты, и носила совершенно аналогичный характер. Переходило желтое, сильно преломляющее свет масло, которое, будучи очищено подобным же образом, кипело в пределах 144—146° (762 *мм*).

0,1010 *г* вещ.: 0,2106 *г* $BaSO_4$
Найдено %: S 28,61
C_6H_8S. Вычислено %: S 28,57

Определение плотности паров. Определение плотности паров проводилось в парах анилина по методу Виктора Мейера.

0,0634 *г* вещ.: объем вытесненного воздуха 13,1 *мл* (17°; 759 *мм*)
Найдена плотность: 4,07
C_6H_8S. Вычислена плотность: 3,88

Кроме того, было проведено определение плотности паров по мейеровскому методу вытеснения ртути, усовершенствованному Гольдшмидтом и Чамичаном.

0,0654 *г* вещ.; 0,1384 *г* ртути; 0,0287 *г* вытесненной ртути; начальная температура ртути 22°; температура бани 182°; замеренная высота действующего ртутного столба 85 *мм*;

барометрическое давление 763,5 *мм* при 22°; упругость паров ртути 11,89 *мм* при 182°.

Найдена плотность: 3,98

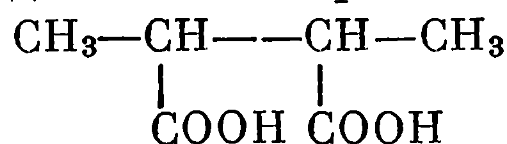
C_6H_8S. Вычислена плотность: 3,88

Удельный вес.

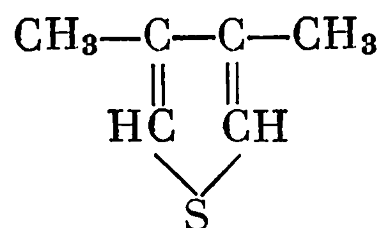
Вес пикнометра 0,9074 *г*; вес воды 1,5034 *г* (21, 6°); вес β,β′-тиоксена 1,508 *г* (23°).

Отсюда следует, что удельный вес равен 1,0078 при 23°, считая на плотность воды при 21,6°.

Так как симметричной диметилянтарной кислоте отвечает формула



то β, β′-тиоксен обладает следующей структурой:



β, β′-Тиоксен представляет собой прозрачное, как вода, сильно преломляющее свет масло с характерным тиофеновым запахом. Что касается выхода, то он составляет приблизительно 21—22%, считая на взятую диметилянтарную кислоту.

Вещество дает цветные реакции аналогично тиофену и его гомологам. Если растворить незначительное количество этого β, β′-тиоксена в концентрированной серной кислоте и добавить затем несколько зернышек изатина, то через несколько минут появляется интенсивное изумрудно-зеленое окрашивание. Реакция Лаубенгеймера, проведенная в растворе ледяной уксусной кислоты, дает зеленовато-фиолетовое окрашивание.

Окисление этого β, β′-тиоксена я изучаю в настоящее время. Из продуктов окисления я выделил кислоту; эта кислота кристаллизуется в виде очень тонких иголочек; она возгоняется и плохо растворима в холодной воде. Ее температура плавления около 139°.

Получение тетраметилтиофена

Чистый триметилтиофен [3] с постоянным интервалом температуры кипения 160—163° переводился с помощью иода и окиси ртути в иодпроизводное. Реакция протекала по уравнению:



$$2\,C_4HS(CH_3)_3 + HgO + 2\,J_2 \rightarrow 2\,C_4JS(CH_3)_3 + H_2O + HgJ_2,$$

причем бралось 12 *г* триметилтиофена, 48,5 *г* иода и 21 *г* окиси ртути. Иод и окись ртути попеременно вводились небольшими порциями в триметилтиофен, разбавленный тройным объемом лигроина. Реакция начи-

налась на холоду с выделением тепла и заканчивалась после слабого нагревания на водяной бане. После отфильтровывания образовавшегося иодида ртути замещенное иодпроизводное перегоняли с водяным паром и очищали промыванием водой и щелочью. Иодистый триметилтиофен представляет собой желтое, не перегоняющееся масло, которое далее непосредственно применялось для синтезов. Метилирование проводилось по методике, описанной Фиттигом и Кенигом [4].

Иодпроизводное оставляли стоять с иодистым метилом и натрием в эфирном растворе при обычной температуре. Реакция начиналась через некоторое время, тотчас после встряхивания, и продолжалась около четырех недель. После окончания реакции отгоняли эфир и реакционную смесь перегоняли на голом пламени. При этом выделялась фракция с постоянным интервалом температуры кипения 182—184° (неиспр.), которая, судя по данным анализа, состояла из тетраметилтиофена. Фракционирование сырого продукта показало, что бóльшая часть триметилтиофена вернулась из реакции неизмененной. Выход тетраметилтиофена весьма незначителен. В процессе этого синтеза вновь подтвердилось общее наблюдение, что при введении метильной группы выход оказывается меньшим, чем при введении более сложных радикалов. Поэтому я надеюсь получить при введении этильной или пропильной группы несколько бóльшие количества тетразамещенного тиофена и исследовать его ближе.

Определение серы:

0,1239 *г* вещ.: 0,2082 *г* $BaSO_4$

Найдено %: S 23,08

$C_5H_{12}S$. Вычислено %: S 22,86

Определение плотности пара:

0,0622 *г* вещ.: 10,7 *мл* воздуха (20°; 752 *мм*), температура бани 110° (нитробензол).

Найдена плотность: 5,0

$C_6H_{12}S$. Вычислена плотность: 4,85

Удельный вес:

Вес воды в пикнометре 0,1898 (21°)

Вес углеводорода в пикнометре 0,1792 (21°)

Отсюда следует, что удельный вес тетраметилтиофена при 21° равен 0,9442, считая на плотность воды при той же температуре.

Как и следовало ожидать, тетраметилтиофен не дает индофениновой реакции.

1 июня 1888 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Volhard, H. Erdmann. Ber., 18, 454, 1885.
2. C. A. Bischoff, C. Rach. Lieb. Ann., 234, 54, 1886.
3. Н. Д. Зелинский. Ber., 20, 2025, 1887[6]; V. Meyer. Die Thiophengruppe. Braunschweig, 1888, 60.
4. R. Fittig, J. König. Lieb. Ann., 144, 277, 1867.

О СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ ФЕНИЛМЕТИЛЯНТАРНЫХ КИСЛОТАХ

Совместно с Л. БУХШТАБ

Ber., 24, 1876—1880, 1891 [7]

Из Лаборатории органической химии Новороссийского университета

Продолжая наши исследования над явлениями стереоизомерии среди насыщенных углеродистых соединений, мы задались целью получить симметричную фенилметилянтарную кислоту, содержащую два ассиметрических атома углерода. При этом мы надеялись обнаружить у фенилметилянтарной кислоты другие формы стереоизомерии, чем те, которые уже наблюдались у других симметрично замещенных янтарных кислот. Намеченная нами для исследования фенилметилянтарная кислота должна была представлять собой соединение с двумя боковыми группами разного химического характера. На этом основании можно было ожидать также и других форм стереоизомерии.

Фенилметилянтарная кислота

Для получения неизвестной еще фенилметилянтарной кислоты было испытано действие эфира α-бромфенилуксусной кислоты на эфиры натрийцианпропионовой кислоты. Бромирование фенилуксусной кислоты было проведено по методу Н. Д. Зелинского и Фольгарда, разработанному ими для бромирования жирных кислот [1]. При этом был получен эфир бромфенилуксусной кислоты с очень хорошим, почти теоретическим выходом. Г. Боринский, изучавший по предложению одного из нас более подробно вопрос о действии брома на бромид фенилуксусной кислоты, установил, что бромирование фенилуксусной кислоты упомянутым методом происходит лучше и быстрее и при более низкой температуре, чем это имеет место у кислот пропионовой, масляной, валериановой и капроновой [2]. В самое последнее время этот метод, получивший всеобщее признание, был применен для бромирования фенилпропионовой кислоты; опыты показали, что эта кислота также легко и быстро бромируется.

* * *

Эфир α-бромфенилуксусной кислоты перегонялся в вакууме без разложения в пределах 145—155° (10—15 *мм*); бо́льшая часть вещества перегонялась при 150—151°. Определение брома, по Кариусу, дало следующий результат:

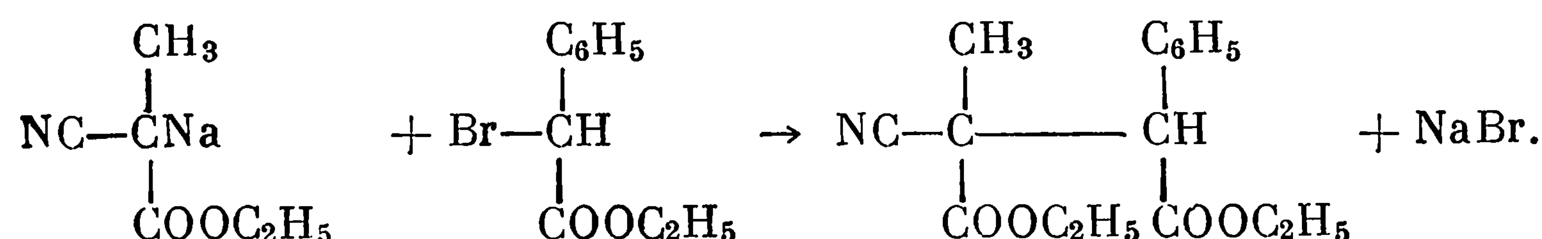
0,4356 *г* вещ.: 0,3324 *г* AgBr

Найдено %: Br 32.43

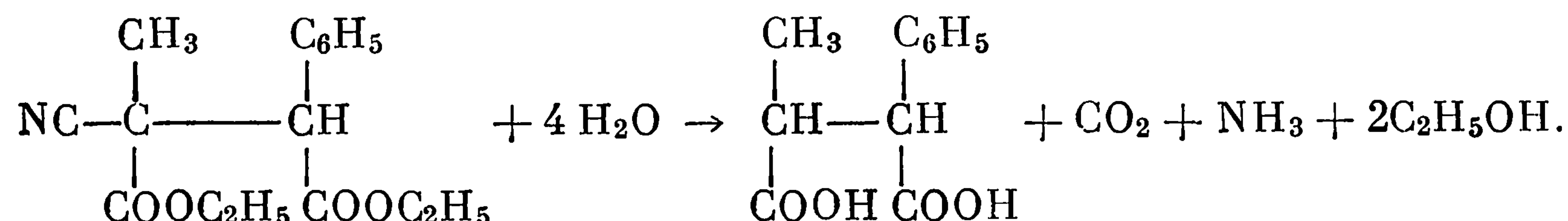
$C_{10}H_{11}BrO_2$. Вычислено %: Br 32,92

2*

Количества веществ для реакции были взяты по следующему уравнению:



Полученный этим способом эфир фенилметилцианянтарной кислоты при обмыливании и отщеплении элементов угольной кислоты должен был дать фенилметилянтарную кислоту, согласно следующему уравнению:



В действительности кислота эта и была получена.

Реакция была проведена при следующих условиях.

К алкогольному раствору натрия был добавлен эфир α-цианпропионовой кислоты (т. кип. 195—250°). Затем постепенно добавлялся эфир α-бромфенилуксусной кислоты. Реакция началась уже при обыкновенной температуре, и смесь скоро закипела. Чтобы довести до конца реакцию, смесь нагревалась на водяной бане еще в продолжение 2—3 час. После прибавления воды выделился тяжелый маслянистый продукт, который был извлечен эфиром. Когда последний отогнался, осталось масло; оно было подвергнуто перегонке. При обыкновенном давлении и при 320—330° масло перегонялось без разложения. Анализ дал следующие результаты:

0,2802 *г* вещ.: 12,2 *мл* N_2 (21°; 760 *мм*)
Найдено %: N 4,94
$C_{16}H_{19}O_4N$. Вычислено %: N 4,84

Из этого следует, что полученный нами эфир имел строение эфира фенилметилцианянтарной кислоты.

Обмыливание этого эфира было произведено насыщенным водным раствором едкого кали в серебряной чашке при нагревании. Щелочной раствор был промыт эфиром и потом подкислен соляной кислотой. После извлечения эфиром и отгонки последнего была получена маслообразная, некристаллизующаяся кислота. Так как не было никакого сомнения в том, что эта маслянистая кислота является трикарбоновой кислотой, которая после отщепления элементов углекислого газа должна дать искомую фенилметилянтарную кислоту, то мы нагрели ее с серной кислотой, не подвергая дальнейшему исследованию. При этом мы поступили следующим образом: трикарбоновую кислоту растворили в крепкой серной кислоте, затем добавляли воду до помутнения и кипятили смесь в продолжение

некоторого времени. Отщепление элементов углекислого газа происходило легко, и уже через 5—10 мин. можно было заметить выделение твердой кристаллической фенилметилянтарной кислоты.

Кислота была перекристаллизована из горячей воды и имела т. пл. 169—172°. Из этой кислоты обычным способом была получена серебряная соль, анализ которой дал следующие результаты:

0,1588 *г* вещ.: 0,0814 *г* Ag
Найдено %: Ag 51,23
$C_{11}H_{10}O_4Ag_2$. Вычислено %: Ag 51,18

При вторичном приготовлении фенилметилянтарной кислоты были получены кристаллы, показывающие после однократной перекристаллизации из горячей воды более высокую температуру плавления (189—190°).

Повторной перекристаллизацией из воды легко удалось разделить фенилметилянтарную кислоту на две фракции с т. пл. 170—171° и 192—193°. Кислота с более высокой температурой плавления оказалась более труднорастворимой. Анализ обеих кислот дал следующие результаты:

I. 0,1190 *г* вещ. (т. пл. 170—171°): 0,2772 *г* CO_2; 0,0630 *г* H_2O
Найдено %: C 63,52; H 5,88
$C_{11}H_{12}O_4$. Вычислено %: C 63,46; H 5,88

II. 0,1180 *г* вещ. (т. пл. 192—193°): 0,2732 *г* CO_2; 0,0600 *г* H_2O
Найдено %: C 63,14; H 5,65
$C_{11}H_{12}O_4$. Вычислено %: C 63,46; H 5,76

При описанной выше реакции получился очень хороший выход фенилметилянтарной кислоты. Из 25 *г* эфира α-цианпропионовой кислоты, 49 *г* эфира бромфенилуксусной кислоты и 4,4 *г* натрия мы получили 35 *г* эфира фенилметилцианянтарной кислоты. После обмыливания и расщепления было получено из этого количества 35 *г* фенилметилянтарной кислоты. Бóльшая часть этого количества состояла из более труднорастворимой и более высокоплавящейся модификации (т. пл. 192—193°); низкоплавящейся и более легко растворимой модификации имелось лишь небольшое количество.

Более трудно растворимая фенилметилянтарная кислота при плавлении быстро теряет воду, что является характерным для этой модификации.

Отношение симметричной фенилметилянтарной кислоты к более высокой температуре

Плавящуюся при 192—193° фенилметилянтарную кислоту сначала медленно нагревают до 120—130°, причем отгоняется вода. Затем температуру быстро поднимают до 310°, и при 310—320° перегоняется маслянистый, некристаллизующийся продукт. Анализ этого продукта показал,

что он представляет собой довольно чистый ангидрид фенилметилянтарной кислоты:

0,2060 *г* вещ.: 0,5290 *г* CO_2; 0,0930 *г* H_2O

Найдено %: C 70,00; H 5,01

$C_{11}H_{10}O_3$. Вычислено %: C 69,47; H 5,26

Для разрешения вопроса, в какую кислоту переходит этот ангидрид при гидратации, были поставлены следующие опыты. Ангидрид был облит водой; при нагревании он постепенно растворялся. После охлаждения раствора выпали кристаллы, которые после перекристаллизации имели т. пл. 191—193°. Фильтрат от этих кристаллов концентрировался, и после охлаждения из него выпали новые кристаллы, состоящие главным образом из более низкоплавящейся (т. пл. 170—171°) фенилметилянтарной кислоты. При температуре плавления эта кислота не теряет воды, как это имеет место у высокоплавкой модификации. Она начинает терять воду лишь после поднятия температуры выше 193°.

Особенно характерным является то, что ангидрид фенилметилянтарной кислоты при стоянии на воздухе медленно притягивает воду и целиком переходит в более низкоплавящуюся модификацию этой кислоты. Таким образом, смотря по тому, при каких условиях присоединяется вода, ангидрид образует то одну, то обе стереоизомерные формы фенилметилянтарной кислоты.

Для дальнейшей характеристики полученной нами фенилметилянтарной кислоты нам казалось важным определить ее электропроводность; мы получили следующие величины:

Для «малеиноидной» фенилметилянтарной кислоты (т. пл. 170—171°) $K = 0{,}0233$

Для «фумароидной» фенилметилянтарной кислоты (т. пл. 192—193°) $K = 0{,}0372$

при $\mu_\infty = 345$.

Как известно, обе симметричные диметилянтарные кислоты имеют константы электропроводности [3]: $K = 0{,}0122$ и $K = 0{,}0204$; их электропроводность в 1,91 и 1,82 раза меньше, чем у фенилметилянтарных кислот, у которых свое влияние оказывает сильно «отрицательный» фенил.

* * *

В настоящем исследовании, пока еще не совсем законченном, мы хотели еще раз удостовериться в значении, которое имеет для случаев стереоизомерии присутствие асимметрических атомов углерода в химическом соединении. Что же касается влияния фенильной группы на те или другие отношения стереоизомерных фенилметилянтарных кислот, то оно не имеет настолько большого значения, чтобы изменить соотношения, наблюдавшиеся у симметрично замещенных янтарных кислот, имеющих обе боковые цепи одинакового химического характера.

Вопрос об ангидридах фенилметилянтарных кислот подлежит еще дальнейшему изучению, так как не исключается возможность, что ангидрид фенилметилянтарной кислоты может существовать в двух стереоизомерных формах. Недавно Тильман [4], а затем Аншютц и Бендикс [5] в своих исследованиях дифенилянтарной кислоты констатировали существование таких стереоизомерных ангидридов.

12 июня 1891 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 20, 2026, 1887[8]; Н. Д. Зелинский, А. Бычихин. Ber., 21, 3398, 1888[9]; J. Volhard. Lieb. Ann., 242, 141, 1887.
2. Н. Д. Зелинский, А. Бычихин. Ber., 21, 3398, 1888.
3. H. Bethman. Z. phys. Ch., 5, 405, 1890.
4. H. Tillmann. Lieb. Ann., 258, 87, 1890.
5. R. Anschütz P. Bendix. Lieb. Ann., 259, 61, 1890.

О ТРИМЕТИЛДИОКСИГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЕ

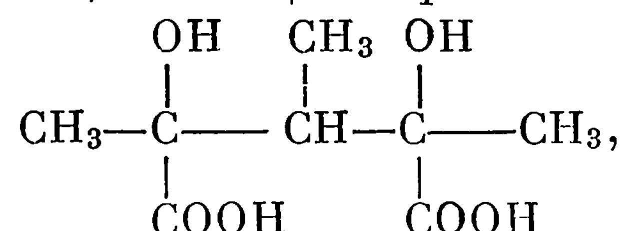
Совместно с Л. А. ЧУГАЕВЫМ

Ber., **28**, 2940—2942, 1895 [10]

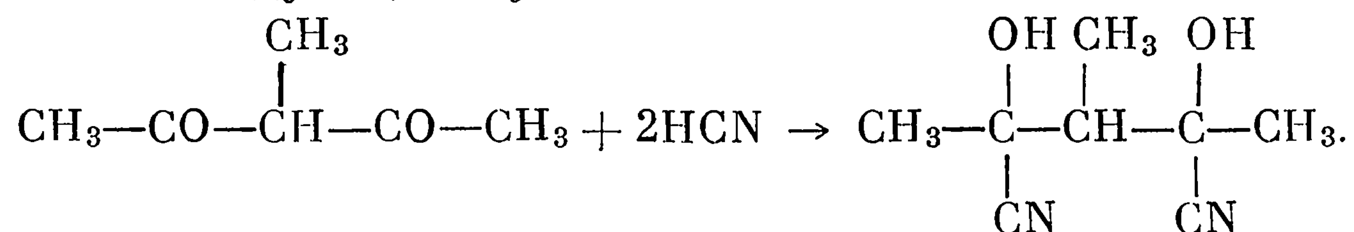
Из Лаборатории органической химии Московского университета

При дальнейшем изучении явлений изомерии у диметилдиоксиглутаровой кислоты, которую один из нас [1] описал несколько лет назад, мы включили в круг наших исследований также трехзамещенные диоксиглутаровые кислоты. Ниже мы сообщаем о наших наблюдениях над триметилдиоксиглутаровой кислотой.

Для синтеза этой кислоты, имеющей строение



мы использовали следующий путь:



При омылении этого нитрила мы и должны были получить желаемую кислоту вышеуказанного строения.

Нитрил триметилдиоксиглутаровой кислоты

Служивший нам исходным материалом метилацетилацетон с т. кип. 168—171° был получен нагреванием в запаянной трубке иодистого метила с натриевой солью ацетилацетона; реакция с цианистым водородом проведена с соблюдением тех же условий, что и при приготовлении нитрила диметилдиоксиглутаровой кислоты.

К раствору цианистого калия (2 моля) в возможно малом количестве воды приливают метилацетилацетон (1 моль) и при охлаждении по каплям прибавляют теоретически рассчитанное количество соляной кислоты уд. веса 1,19. При этом выпадает нитрил в виде белоснежных не растворимых в воде кристаллов. Кристаллы промывают водой, сушат и кристаллизуют из эфира, причем соединение получается в аналитически чистом виде. Нитрил плавится с небольшим разложением при 124—125°.

Найдено %: N 16,67; 16,71

$C_8H_{12}N_2O_2$. Вычислено %: N 16,66

Триметилдиоксиглутаровая кислота и монолактон

Полученный нитрил был подвергнут омылению на холоду дымящей соляной кислотой. После многодневного стояния соляная кислота удалялась нагреванием на водяной бане, и остаток многократно извлекался эфиром. После отгонки эфира остается слабо окрашенная сиропообразная кислота, которая при длительном стоянии в вакууме над серной кислотой затвердевает в кристаллическую лепешку. Из этого сырого продукта фракционированной кристаллизацией из смеси уксусного эфира и лигроина можно изолировать кристаллы двух родов: игольчатые кристаллы с т. пл. 83—84° и бородавчатые агрегаты с т. пл. 119—120°. Анализ первых (т. пл. 83—84°) показал, что это триметилдиоксиглутаровая кислота.

Найдено %: C 46,87; 46,65; H 6,45; 6,85
$C_8H_{14}O_6$. Вычислено %: C 46,60; H 6,79

При приготовлении кальциевой соли этой кислоты кипячением ее водного раствора с карбонатом кальция получают в результате выпаривания образовавшегося раствора досуха кальциевую соль лактонокислоты.

Найдено %: Ca 9,55
$(C_8H_{11}O_5)_2Ca$. Вычислено %: Ca 9,67

Следовательно, триметилдиоксиглутаровая кислота, полученная омылением нитрила соляной кислотой, является мало устойчивой модификацией; отщепляя молекулу воды, она легко переходит в соответствующую лактонокислоту. Мы оставили эту кислоту (т. пл. 83—84°) на долгое время в вакууме над серной кислотой, и на основании анализов, произведенных в разные периоды, можем показать, что кислота эта все время теряет воду и переходит в лактонокислоту, как следует из прилагаемой сводки:

Вычислено для $C_8H_{14}O_6$	Найдено через 2 недели	через месяц	через 3 месяца	Вычислено для $C_8H_{12}O_5$
C 46,60	49,65	49,90	50,91	51,06
H 6,79	6,26	6,30	6,17	6,38

Продукт, полученный после стояния в течение трех месяцев, плавится уже не при 83—84°, а точно при 119—120°, т. е. при той же температуре, что и вышеупомянутые бородавчатые агрегаты, выделенные одновременно с иглообразными кристаллами триметилдиоксиглутаровой кислоты. Если же бородавчатые кристаллы лактонокислоты подвергнуть перекристаллизации из уксусного эфира и лигроина, то можно получать все новые количества триметилдиоксиглутаровой кислоты, плавящейся при 83—84°.

Следовательно, гидратация лактонокислоты происходит необычайно легко даже в отсутствие свободной щелочи; того незначительного количе-

ства воды, которое находится в уксусном эфире, достаточно, чтобы осуществить этот переход. Монолактон диметилдиоксиглутаровой кислоты, как известно, не обнаруживает такой способности переходить в соответствующую диоксикислоту. Таким образом, продукт омыления нитрила дымящей соляной кислотой является смесью триметилдиоксиглутаровой кислоты и ее лактона, причем в зависимости от условий оба вещества могут переходить одно в другое.

Дилактон

При перегонке триметилдиоксиглутаровой кислоты под обыкновенным давлением происходит отщепление воды, и получается сразу в аналитически чистом состоянии продукт, быстро затвердевающий и обладающий нейтральной реакцией.

Соединение это не растворимо в воде и очень легко растворяется в эфире.

Найдено %: C 55,55; H 6,10

$C_8H_{10}O_4$. Вычислено %: C 56,47; H 5,88

Этот дилактон нагревался на водяной бане с 10%-ным раствором едкого кали и после подкисления серной кислотой экстрагировался эфиром. При этом получена кристаллическая кислота, которая даже после многократной перекристаллизации плавится в широких пределах (80—115°). Из этой смеси нам удалось до сих пор изолировать только незначительное количество триметилдиоксиглутаровой кислоты (т. пл. 83—84°) в виде характерных иголок: вопрос о том, существует ли еще другая устойчивая модификация триметилдиоксиглутаровой кислоты, остается пока открытым.

Ноябрь 1895 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 24, 4006, 1891[11].

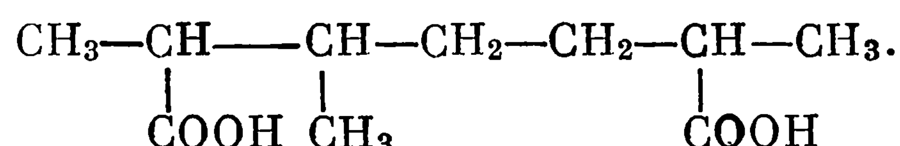
О ТРИМЕТИЛПИМЕЛИНОВОЙ КИСЛОТЕ И О НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ ЕЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Совместно с А. Н. РЕФОРМАТСКИМ

Ber., 28, 2943—2945, 1895 [12]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Синтезированная нами триметилпимелиновая кислота имеет следующую структуру:

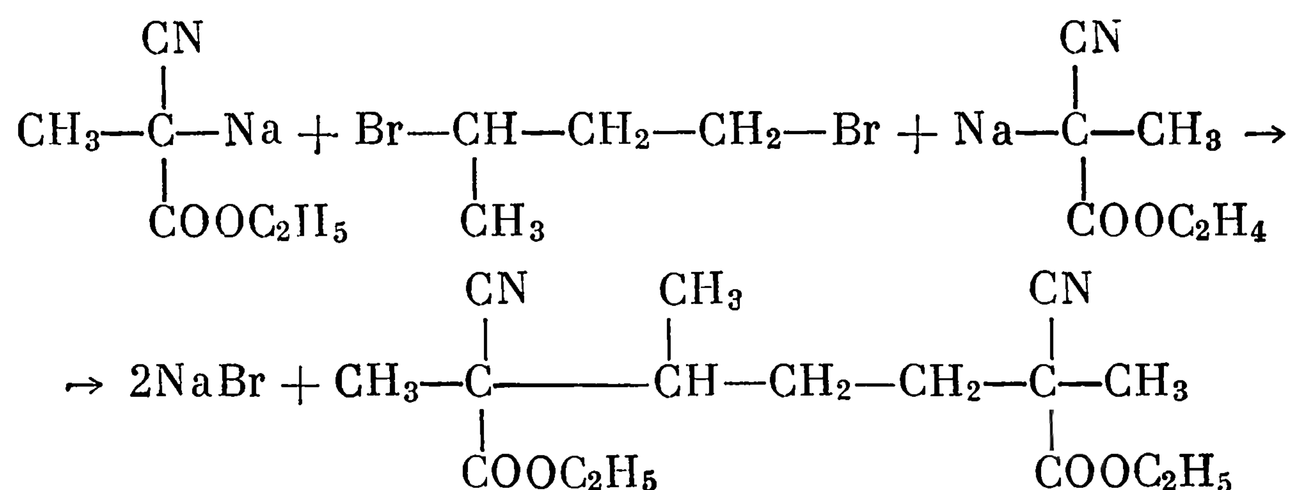


Это соединение представляет двоякий научный интерес. Желательным является: 1) изучение явлений изомерии у пимелиновой кислоты, содержащей три асимметрических атома углерода, а также 2) превращение последней в циклический кетон и в алкоголь гексаметиленового ряда.

Разделение замещенных пимелиновых кислот на стереоизомерные формы связано с большими трудностями вследствие большого молекулярного веса и незначительной разницы в точках плавления изомеров; проведение такого исследования требует также достаточного количества дорогостоящих материалов. Поэтому мы хотим в этой статье описать пока только синтез триметилпимелиновой кислоты и некоторые продукты ее превращения.

Триметилпимелиновая кислота

Мы приготовили эту кислоту омылением триметилдицианпимелинового эфира, полученного, в свою очередь, при действии метилтриметиленбромида на натрийцианпропионовый эфир по приведенному ниже уравнению:



Метилтриметиленбромид, согласно указаниям Демьянова *, был при-

* Мы пользуемся случаем выразить Н. Я. Демьянову нашу благодарность за любезное сообщение (еще до появления его работы в печати) наиболее благоприятных условий восстановления альдоля в β-бутиленгликоль.

готовлен из β-бутиленгликоля $CH_3CH(HO)CH_2CH_2OH$. Из 108 *г* гликоля было получено свыше 100 *г* чистого бромида, кипящего при 173,5—174,5°.

11,2 *г* натрия были растворены в 150 *г* абсолютного спирта и холодный раствор алкоголята медленной струей прибавлялся к смеси, состоящей из 63 *г* цианпропионового эфира и 54 *г* метилтриметиленбромида. Реакция сопровождалась выделением тепла и была закончена после непродолжительного нагревания на водяной бане. После отгонки спирта продукт реакции был обработан водой и многократно экстрагирован эфиром; эфир отогнан, и оставшийся тяжелый маслянистый продукт подвергнут перегонке в вакууме. Главная фракция (35 *г*) отогналась при температуре 232—233° (20 *мм*).

Определение азота дало следующий результат:

Найдено %: N 9,30
$C_{16}H_{24}O_4N_2$. Вычислено %: N 9,09

Из 100 *г* метилтриметиленбромида, т. е. всего количества, взятого в работу, мы получили 70 *г* триметилдицианпимелинового эфира.

Для омыления и отщепления углекислоты к эфиру прибавили равный объем концентрированной серной кислоты и в раствор медленно вводили воду до появления мути; затем $1^1/_2$—2 часа нагревали на голом огне с воздушным холодильником. Во время течения реакции образующаяся кислота собирается на поверхности воды в виде густого масла. Нагревание прекратили после того, как отщепление алкоголя было закончено. Образовавшаяся кислота многократно экстрагировалась эфиром; эфирный раствор был высушен над хлористым кальцием. После отгонки эфира осталось вязкое масло, слабо окрашенное в желтый цвет, главная масса которого перешла в вакууме при 213—215° (15 *мм*).

Анализ дал цифры, соответствующие триметилпимелиновой кислоте:

Получено %: C 59,73; H 9,32
$C_{10}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 59,40; H 8,91

Повышенное количество углерода и водорода обясняется незначительным разложением кислоты при перегонке. Триметилпимелиновая кислота отщепляет элементы воды и углекислоту и переходит при этом в соответствующий кетон гораздо легче, чем диметилпимелиновая или пимелиновая кислоты.

Из 70 *г* триметилдицианпимелинового эфира мы получили 20 *г* триметилпимелиновой кислоты, кипящей в вышеуказанных пределах.

Триметилциклогексанон

16 *г* кислоты в эфирном растворе были смешаны с 40 *г* гидрата окиси кальция; эфир отогнан сначала на водяной бане, а затем на голом огне.

Сухой остаток измельчен, истерт в порошок и в два приема подвергнут сухой перегонке.

Мы получили 13 *г* сырого кетона в виде желтого, не смешивающегося с водой масла. При повторной фракционированной перегонке получены следующие фракции:

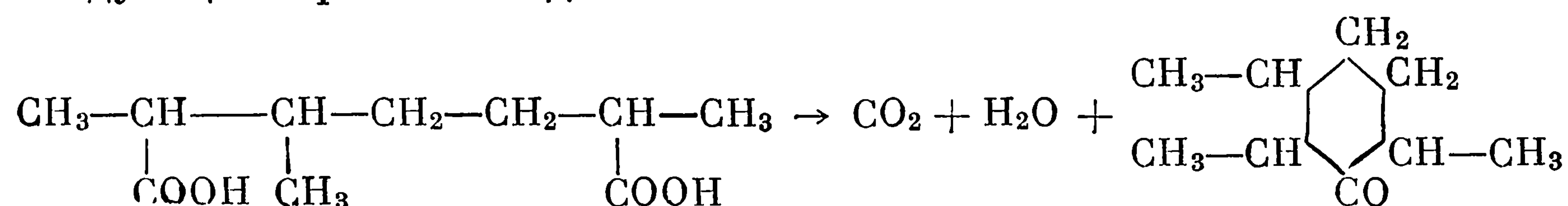
I.	180—190°	3 *г*
II.	190—191°	4 »
III.	191—200°	2 »

Фракция III была проанализирована:

Найдено %: C 76,80; H 11,31

$C_9H_{16}O$. Вычислено %: C 77,14; H 11,43

Образование этого кетона из триметилпимелиновой кислоты указывает на следующее строение соединения:



Триметилциклогексанон представляет собой бесцветную жидкость с освежающим запахом мяты. С кислым сернистокислым натрием он, аналогично диметилциклопентанону и диметилциклогексанону, соединения не дает; с гидроксиламином получается вязкий, до сих пор не выделенный в кристаллическом состоянии продукт с отвратительным запахом; d_4^{18} 0,9129.

Восстановление кетона в соответствующий алкоголь производится обычным методом при действии натрия в водно-эфирной среде и дает количественный выход. Из 3,5 *г* кетона получено 3 *г* алкоголя, с т. кип. 193—195° (747 *мм*).

Найдено %: C 76,02; H 12,63

$C_9H_{18}O$. Вычислено %: C 76,05; H 12,67

Триметилциклогексанол представляет собой прозрачное, как вода, масло с d_4^{17} 0,9119.

Исследование триметилпимелиновой кислоты будет продолжено, а также предприняты опыты синтеза тетраметилпимелиновой кислоты.

Ноябрь 1895 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Демьянов. ЖРХО, 24, 346, 1892; Ber., 28, 21, 1895.

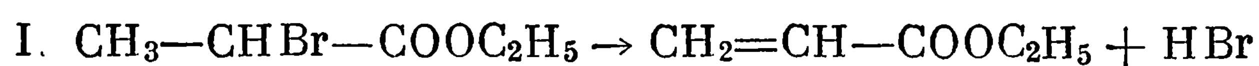
К ПОЗНАНИЮ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ ДИМЕТИЛТРИКАРБАЛЛИЛОВЫХ КИСЛОТ [13]

Ber. 29, 616—618, 1896 [14]

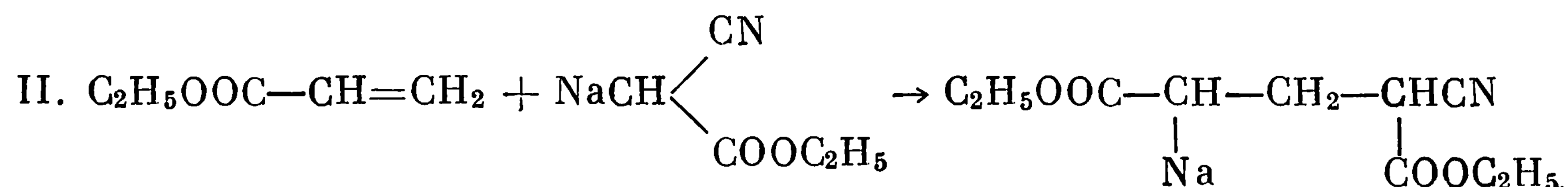
Из Лаборатории органической химии Московского университета

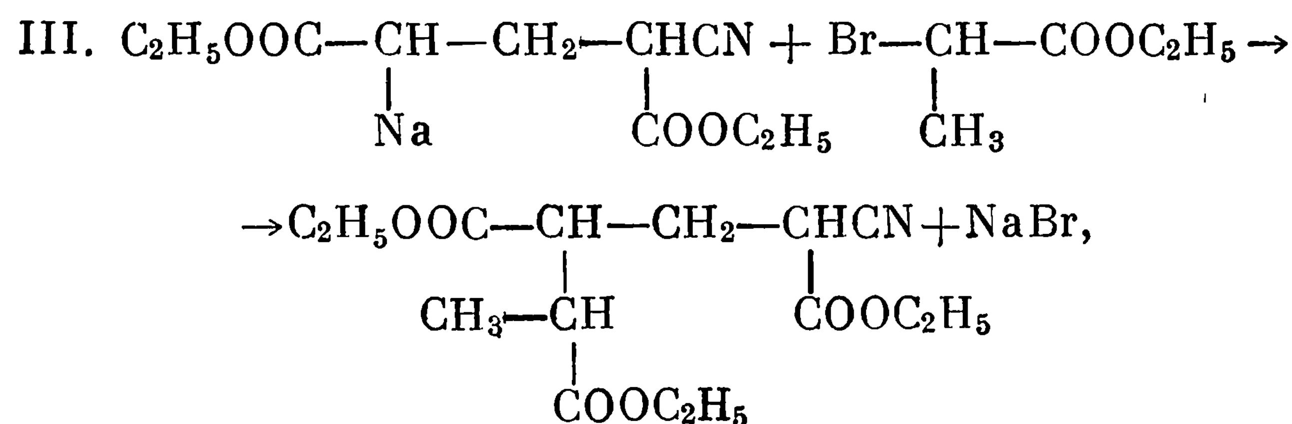
В моей последней статье [1] о стереоизомерных диметилтрикарбаллиловых кислотах было выражено определенное мнение о том, что из трех кислот, получаемых при их синтезе, только для двух можно с определенностью установить пространственное строение, и принадлежность всех трех кислот к одному и тому же ряду не может быть доказана с несомненностью.

Реакция между α-бромпропионовым эфиром и натрийциануксусным эфиром могла пройти аномально, как это установили Ауверс и Бишоф для бромизомасляного эфира и натрийметилмалонового эфира, хотя и трудно предположить возможность отщепления бромистого водорода от α-бромпропионового эфира при соблюдении указанных ими условий реакции. В последнем случае имел бы место процесс, который можно выразить следующими уравнениями:

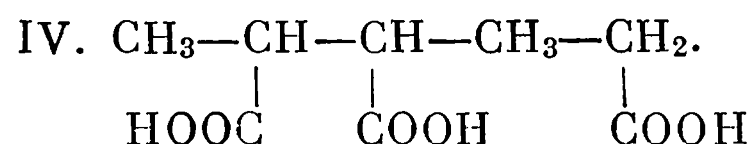


$$\text{I. } CH_3{-}CHBr{-}COOC_2H_5 \rightarrow CH_2{=}CH{-}COOC_2H_5 + HBr$$





а после омыления и отщепления углекислоты:



Если последнюю кислоту рассматривать как α-метил-β-карбоксиадипиновую кислоту, то она должна содержать одновременно два асимметрических атома углерода, вследствие чего для нее можно предполагать существование тех же стереоизомерных форм, как и для диметилтрикарбаллиловой кислоты.

Синтез вышеупомянутой кислоты имеет большое значение для сравнения ее с диметилтрикарбаллиловой кислотой, а также для выяснения вопроса о принадлежности трех описанных кислот к одному и тому же ряду.

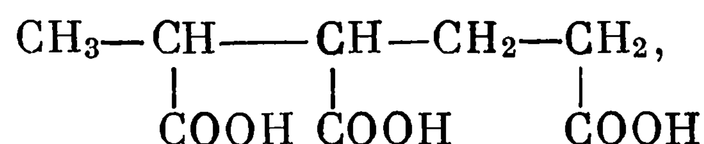
Для выяснения, в какой степени полученные нами три кислоты химически родственны между собой, т. е. действительно ли все они являются диметилглутаровыми кислотами с карбоксилом в β-положении, можно применить и другой способ, а именно определение их электропроводности. В опытах, произведенных мною в этом направлении, получены для трех кислот $C_6H_{12}O_8$ следующие результаты [1]:

Кислота с т. пл.	148—149°	$K = 0{,}051$
» » » »	175—176°	$K = 0{,}054$
» » » »	203—204°	$K = 0{,}042$

Таким образом, разница в константе электропроводности невелика и указывает на то, что все три кислоты являются замещенными трикарбаллиловыми кислотами. Для трикарбаллиловой кислоты и для метилтрикарбаллиловой кислоты Вальден нашел $K = 0{,}022$ и, соответственно, 0,032. Следовательно, введение двух метильных групп в трикарбаллиловую кислоту вдвое повышает силу кислоты. Приведенная сводка указывает на закономерное повышение электропроводности трикарбаллиловых кислот:

		K	
Трикарбаллиловая кислота		0,022	Вальден
Метилкарбаллиловая кислота*		0,032	Вальден
Демитилкарбаллиловые кислоты	с т. пл. 148—149°	0,051	Зелинский
	» » » 175—176°	0,054	Зелинский
	» » » 203—204°	0,042	Зелинский

Трудно предположить, чтобы кислота приведенной ниже формулы



т. е. α-метил-β-карбоксиадипиновая кислота, могла иметь K (константу электропроводности), величина которой совпадала бы с величиной константы в ряду трикарбаллиловых кислот; напротив, можно предвидеть, что кислота эта должна быть слабее.

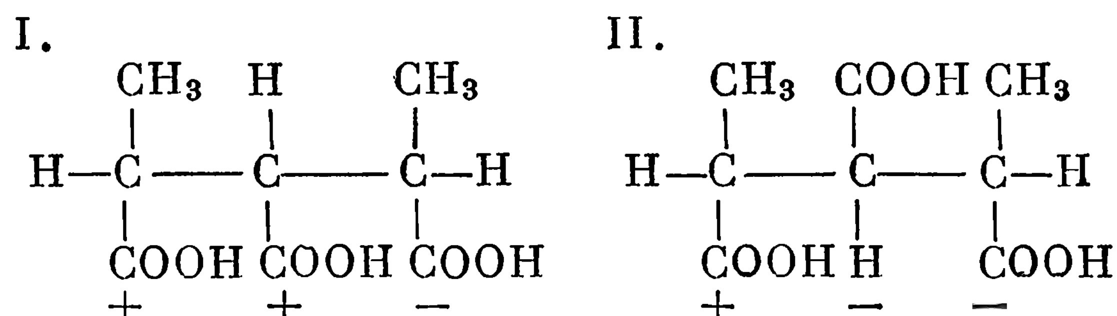
Ввиду всего этого я был принужден сделать предположение, что симметричная диметилтрикарбаллиловая кислота существует в трех неактивных стереоизомерных формах, хотя она и содержит только два определенно выраженных асимметрических атома углерода; третий углеродный атом является как бы условно асимметрическим; он может стать асим-

* Приготовлена Ауверсом.

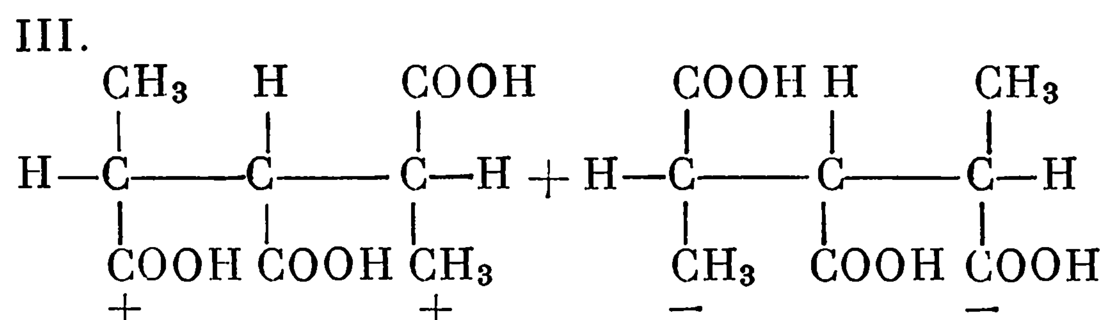
метрическим в зависимости от того, какой оптический знак приписать двум другим асимметрическим атомам.

Пространственное строение этих кислот может быть изображено следующим образом:

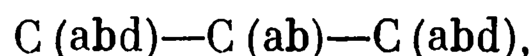
«Малеиноидные» формы[15] *с т. пл. 175—176° и 148—149°*



«Фумароидная» форма[16] *с т. пл. 203—204°*



Для приготовленных нами диметилтрикарбаллиловых кислот следует провести аналогию с оптически неактивными триоксиглутаровыми кислотами, которые получил Фишер [2] окислением ксилозы и лактона рибоновой кислоты. Насколько мне известно, образование стереоизомерных диметилтрикарбаллиловых кислот является первым случаем непосредственного синтеза соединения с общей формулой



C (abd)—C (ab)—C (abd),

которое существует в трех стереоизомерных, оптически неактивных формах.

9 марта 1896 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Н. Черносвитов. Ber., 29, 333, 1896[17].
2. E. Fischer. Ber., 24, 1836, 1891.

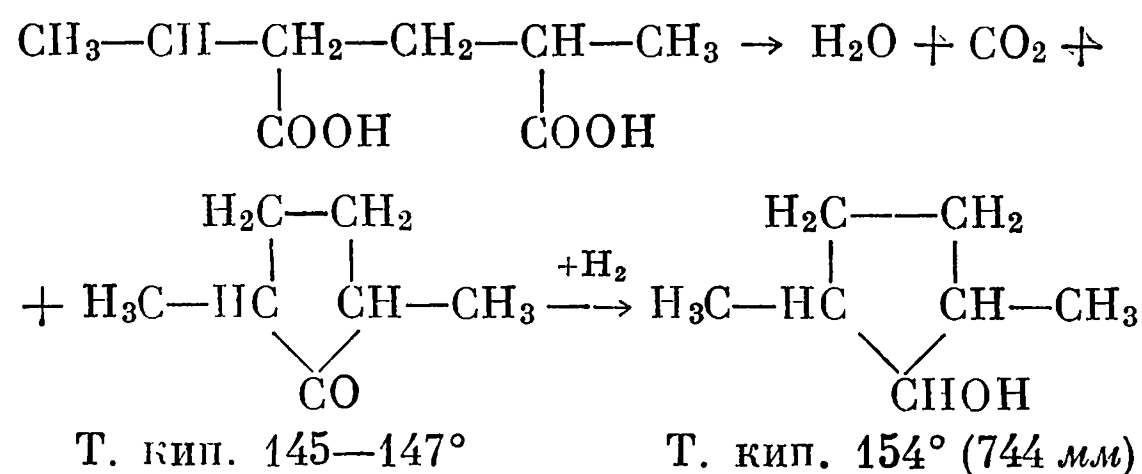
О ПОПЫТКЕ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ. 1,3-ДИМЕТИЛГЕКСАМЕТИЛЕН

Ber., 28, 780—783, 1895 [18]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

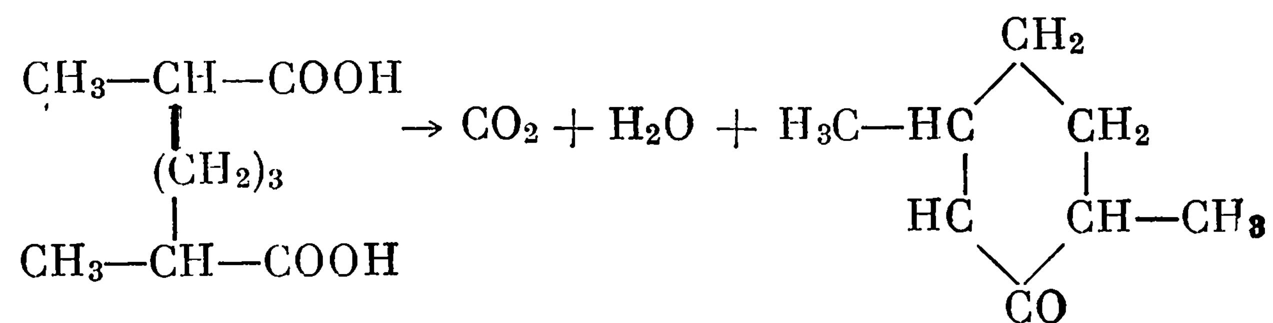
Некоторое время назад я сообщил [1], что диметиладипиновые кислоты легко дают циклический пятичленный кетон (диметилкетопентаметилен); этот последний в настоящее время превращен в моей лаборатории в соответствующий вторичный спирт и иодюр. Опыты восстановления иодюра в углеводород проводятся.

Строение рассматриваемых соединений должно быть таким:



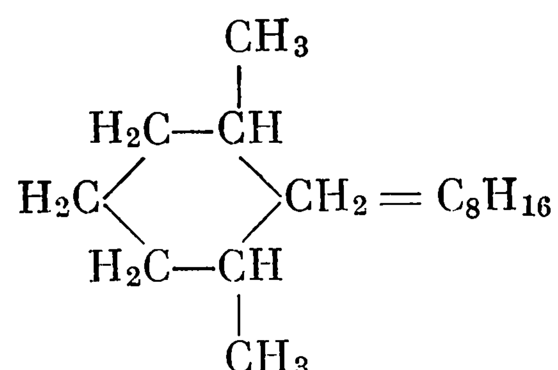
Параллельно с этим в круг исследования были взяты симметрично замещенные диметилпимелиновые кислоты, полученные и описанные мной около пяти лет назад [2]. Циклические шестичленные предельные углеводороды эмпирической формулы C_nH_{2n} до сих пор синтезом получены не были. Из этих углеводородов только гексаметилен был получен и описан в прошлом году Байером [3], но пока еще его свойства мало изучены.

Диметилпимелиновая кислота приготовлялась по моему способу из α-цианпропионового эфира и бромистого триметилена. Всего получено было в несколько приемов 75 *г* диметилпимелиновой кислоты, которая и подвергалась нагреванию с гидратом окиси кальция. Таким образом, получен диметилгексаметиленкетон согласно реакции



Кетон этот (диметилкетогексаметилен) кипит при 173—174° [4], легко образует диметилкетогексаметиленоксим (т. пл. 104—105°) и восста-

навливается во вторичный спирт с т. кип. 174—174,5°. При действии иодистым водородом максимальной концентрации на холоду из спирта получен иодюр, а из последнего восстановлением выделен углеводород следующего строения:



Углеводород этот заключает два асимметрических атома углерода, а во вторичном спирте их даже три. Ближайшее изучение таких углеводородов представляет несомненный интерес.

Этот углеводород был подвергнут двукратной обработке конц. серной кислотой, затем конц. азотной кислотой, промыт, высушен и перегнан над натрием; в результате я располагал 45 *г* совершенно чистого соединения.

Этот углеводород кипит при 119,5° (751 *мм*); его удельный вес d_0^{19} 0,7688. Таким образом, удельный вес моего углеводорода несколько выше удельного веса гексагидро-*м*-ксилола (d_{20}^{20} 0,766) Вредена [5], полученного, как известно, восстановлением камфорной кислоты и *м*-ксилола иодистым водородом, и имеет значительно более высокий удельный вес, чем природный октанафтен (C_8H_{16}), выделенный Марковниковым и Оглоблиным из кавказской нефти, хотя точки кипения и совпадают.

Октанафтен Марковникова [6] кипит при 119° (755 *мм*) и имеет d_{17}^{17} 0,7582. Для октанафтена также из кавказской нефти, но другого происхождения, Яковкин [7] дает т. кип. 119°, а d_{18}^{18} 0.7503.

Принимая во внимание, что природные нафтеновые углеводороды невозможно выделить из нефти в совершенно чистом виде без примеси предельных углеводородов, значительная разница в сторону понижения удельного веса природного октанафтена сравнительно с синтетическим понятна.

1,3-Диметилгексаметилен способен к следующим превращениям.

При обработке нитрующей смесью (1 объем азотной и 2 объема серной кислоты) он дает после непродолжительного нагревания кристаллический нитропродукт с т. пл. 175°; эту температуру плавления указывает Фиттиг (8) для тринитро-*м*-ксилола (полученного нитрованием *м*-ксилола, приготовленного из мезитиленовой кислоты).

При действии брома и бромистого алюминия (по реакции, разработанной Густавсоном сначала для настоящих ароматических углеводородов) чрезвычайно легко образуется с количественными выходами бромпродукт с т. пл. 240—241°.

Диметилгексаметилен моментально окрашивается парами брома; из бромной воды углеводород извлекает бром и остается окрашенным в течение нескольких часов; хамелеона не обесцвечивает. Крепкая серная и азотная кислоты по отдельности на него не действуют при обыкновенной температуре, но нитрующая смесь при частом перемешивании нацело растворяет этот углеводород уже при обыкновенной температуре.

Таким образом, как образование, так и свойства этого углеводорода определенно указывают на его циклическую природу как шестичленного предельного кольца. Я не сомневаюсь, что этот синтетический углеводород идентичен с октанафтеном Марковникова из нефти.

Синтез хотя бы одного из нафтеновых углеводородов представляет некоторый интерес, так как позволит, изучая реакции превращения вполне однородного (индивидуального) препарата, составить, с одной стороны, более ясную картину о реакциях, к которым способны нафтены, а с другой — дает возможность, несомненно, устанавливать и обосновывать строение нафтенов, если они действительно представляют собой замещенные производные гексаметилена и идентичны с гексагидроароматическими углеводородами. Это мнение, как известно, впервые было высказано Бейльштейном и Курбатовым, а впоследствии к нему присоединился Марковников.

Исследование замещенных адипиновых и пимелиновых кислот в смысле перехода от них к циклическим предельным углеводородам (нафтенам) будет мной продолжено.

30 марта 1895 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., **24**, 4002, 1891; ЖРХО, **26**, 613, 1894.
2. Н. Д. Зелинский. Ber., 24, 4004, 1891; одну из пимелиновых кислот почти одновременно (несколько раньше) получили иным путем F. S. Kipping, J. F. Mackenzie, W. H. Perkin jun., B. Prentice. J. Chem. Soc., **59**, 577, 832, 1891.
3. A. Baeyer. Lieb. Ann., **278**, 111, 1894.
4. F. S. Kipping [Proc. Chem. Soc., **1893**, **68**; Ber., **27**, 594, 1894], по всей вероятности, имел в своем распоряжении то же самое соединение (также из диметилпимелиновой кислоты, но другого происхождения), но оно не было тогда ближе охарактеризовано им. Это сделано им только в самое последнее время [Chem. Ztg., **19**, 603, 1895]; указывается т. кип. 174—176°.
5. F. Wreden. Lieb. Ann., **187**, 157, 1877.
6. В. В. Марковников. ЖРХО, 15, 331, 1883.
7. Яковкин. ЖРХО, **16**, 294, 1884.
8. R. Fittig. Lieb. Ann., **148**, 6, 1868; **156**, 235, 1870.

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ГЕКСАМЕТИЛЕНЕ

Ber., 28, 1022—1025, 1895 [19]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

При изучении свойств полученного мной синтетическим путем октанафтена [1] (1,3-диметилгексагидробензола) я задался целью определить физические константы и ближе исследовать свойства простейшего циклического шестичленного предельного углеводорода (гексаметилена), производным которого является октанафтен, полученный автором. Байер [2] впервые получил гексаметилен, но ближе этот углеводород не исследовал; он характеризует его как предельное соединение, упоминает о том, что гексаметилен не реагирует при обыкновенной температуре с крепкой HNO_3 и нитрующей смесью. Точку кипения для своего углеводорода Байер [3] дает 79—79,5° (около 1° ниже точки кипения бензола), но удельного веса для гексаметилена не приводит, а между тем удельный вес представляет в данном случае важную константу для решения вопроса о химической природе гексаметилена и его отношении к замещенным гексаметиленовым углеводородам.

С целью ближе исследовать гексаметилен я повторил в текущем году работу Байера и из гексаметиленкетона (из пимелиновой кислоты) через алкоголь и иодюр перешел к углеводороду C_6H_{12} двумя путями: 1) иодюр в алкогольном растворе восстанавливался цинком и соляной кислотой (Байер действовал цинковой пылью на раствор иодюра в уксусной кислоте); 2) иодюр нагревался в запаянных трубках с иодистоводородной кислотой. В первом случае реакция велась при обыкновенной температуре; был выделен углеводород, который последовательно обрабатывался крепкими серной и азотной кислотами, промывался щелочью и водой, а после высушивания хлористым кальцием был перегнан несколько раз над металлическим натрием. Углеводород, полученный таким образом (1 *г*), имел т. кип. 81—84° (740 *мм*). В этих же условиях, т. е. с тем же термометром, при том же давлении и с той же вюрцовской колбочкой, бензол кипел при 80—80,5°, а толуол — 109,5—110°. Таким образом, гексаметилен, полученный мной, кипел на 1—1,5° выше бензола (препарат Байера кипит при настолько же более низкой температуре). Определение удельного веса препарата, полученного мной, дало такой результат: d_4^{20} 0,7764. Крепкие H_2SO_4 и HNO_3 по отдельности не действуют на углеводород при обыкновенной температуре, но нитрующая смесь при частом перемешивании вполне растворяет этот гексаметилен уже при этих условиях; таково же отношение к нитрующей смеси у 1,3-диметилгексаметилена (октанафтен).

Второй путь для получения гексаметилена состоял, как сказано выше, в действии иодистоводородной кислоты на иодюр. На 1 объем иодюра

(12 *г*) взято было 10 объемов HJ уд. веса 1,96 и нагревание в запаянных трубках велось 5 час. при 220°. По охлаждении трубок на поверхности жидкости выделился почти бесцветный углеводород, который был отделен, промыт, как указано выше, и многократно перегнан над окисью бария и натрием. Тщательно проведенное фракционирование дало главную фракцию (1,5 *г*) углеводорода, кипящего при 77—78°, с d_4^{20} 0,7629.

Отношение его к азотной и серной кислотам, а также к их смеси с качественной стороны, по-видимому, такое же, как и гексаметилена (т. кип. 81—82°), полученного восстановлением иодюра на холоду цинком и соляной кислотой. Парами брома оба препарата углеводорода мгновенно окрашиваются. При действии брома в присутствии бромистого алюминия происходит весьма энергичная реакция, но кристаллического бромпродукта ароматического характера (какой я получил из 1,3-диметилгексаметилена) выделить пока не удалось.

Заметно различные температуры кипения у обоих препаратов позволяют сделать предположение, что оба углеводорода, полученные в различных условиях из одного и того же иодюра, не представляют вполне тождественных химических индивидов, и если один из них настоящий гексаметилен (81—82°), то другой (77—78°), вероятно, представляет собой измененный (изомеризованный) под влиянием HJ и высокой температуры гексаметилен. Если последнее обстоятельство справедливо, то углеводород с т. кип. 77—78° должен представлять смесь настоящего гексаметилена и изомеризованного гексагидробензола. Из работы Кижнера [3] явствует, что гексагидробензол, полученный восстановлением иодистоводородной кислотой бензола, не идентичен с гексаметиленом Байера (79—79,5°) и Перкина (77—80°) [4], продукт которого характеризуется как идентичный с полученным Байером, хотя более точных данных о его свойствах Перкин и не приводит.

Характерна особенность гексагидробензола Кижнера — растворимость его при обыкновенной температуре в дымящей азотной кислоте (такое же поведение обнаружил углеводород, полученный Вреденом [5], но этот препарат далеко не представлял химически однородного вещества).

Для дальнейшей характеристики синтезированных мной углеводородов я определил, кроме удельных весов, также и константу лучепреломления рефрактометром Аббе и убедился, что препараты не идентичны. Физические постоянные гексаметилена, гексагидробензола и гексанафтена (нефтяного гексаметилена) сопоставлены в таблице (стр. 38).

Теоретически вычисленное молекулярное лучепреломление для C_6H_{12} MR_D 27,62 *, а для углеводородов C_8H_{16} MR_D 36,82.

* Брюль [J. Pr. Chem., 49, 247, 1894] на основании теоретических сопоставлений (интерполированием плотностей) в ряду близких к гексаметилену углеводородов приходит к заключению, что гексаметилен должен иметь плотность d_4^{20} 0,8041 или 0,7753 и принимает в среднем 0,7897; для коэффициента лучепреломления он нахо-

Углеводород	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{M}{d}$	Автор
Гексаметилен (C_6H_{12})	79—79,5	—	—	—	Байер
» »	77—80	—	—	—	Перкин
» »	81—82	0,7764	1,4258	27,71	Зелинский
» »	77—78	0,7629	1,4185	27,75	Зелинский
Гексагидробензол *	72—73	0,7488	1,4101	27,80	Кижнер
»	—	0,760 (0°)	—	—	Вреден
Гексанафтен (из нефти) **	78—80	0,756 (15°)	—	—	Марковников
1,3-Диметилгексаметилен (октанафтен)	119,5	0,7687	1,4234	37,10	Зелинский

* Эти данные для гексагидробензола сообщены автору частным образом Н. М. Кижнером как результат его последних опытов восстановления бензола.

** Ber., 28, 577, 1895. Слишком малый удельный вес нефтяного гексаметилена объясняется присутствием в нем около 10% посторонних примесей.

Из таблицы видно, что, как и следовало ожидать, молекулярная рефракция обоих исследованных мной гексаметиленов (81—82 и 77—78°) одинакова: это служит свидетельством их состава C_6H_{12}. Напротив, их удельные веса и коэффициенты лучепреломления значительно отличаются. Далее, константы углеводорода (77—78°) лежат между константами гексаметилена (81—82°) и гексагидробензола (72—73°) Кижнера, что объясняется сделанным мной выше допущением о смешанном составе этого углеводорода. Дальнейшее исследование должно ближе показать, какова химическая природа описанного выше углеводорода (77—78°), а также экспериментально проверить взгляд Кижнера [3], что его гексагидробензол представляет собой метилпентаметилен.

При восстановлении иодюра гексаметилена ($C_6H_{11}J$) иодистым водородом при повышенной температуре одновременно образуются высококипящие продукты уплотнения гексаметилена. Предварительное определение удельного веса погона, кипящего в пределах 200—340°, дало d^{20} 0,8813. Анализ дал числа, совпадающие приблизительно с эмпирической формулой $C_{6n}H_{10n+2}$. Запах и консистенция этого погона напоминают высококипящие погоны нефти. Исследование продолжается.

2 мая 1895 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 28, 780, 1895. [20]
2. A. Baeyer. Lieb. Ann., 278, 111, 1894.
3. Н. М. Кижнер. ЖРХО, 26, 375, 1894.
4. W. H. Perkin. Ber., 27, 217, 1894; J. Chem. Soc., 65, 599, 1894.
5. F. Wreden. Lieb. Ann., 187, 163, 1877.

дит таким же путем n_D 1,4255. Молекулярное лучепреломление (MR_D), выведенное теоретически, в среднем выражается числом 27,66.

Следовательно, мы видим, что найденные опытным путем числа 27,71 и 27,75 вполне совпадают как с теоретически вычисленными (суммированием атомных рефракций) для MR_D 27,62, так и с теоретически найденным числом.

СИНТЕЗЫ В ГЕКСАМЕТИЛЕНОВОМ РЯДУ 1,3-ДИЭТИЛГЕКСАМЕТИЛЕН

Совместно с В. РУДЕВИЧ

Ber, 28, 1341—1344, 1895 [21]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

При дальнейшем исследовании циклических предельных углеводородов, полученных синтетическим путем, о которых один из нас [1] докладывал некоторое время назад, нам удалось, исходя из симметричной диэтилпимелиновой кислоты, получить насыщенный углеводород формулы $C_{10}H_{20}$, который на основании способа приготовления должен рассматриваться как 1,3-диэтилгексаметилен. Для получения диэтилпимелиновой кислоты мы использовали следующие способы:

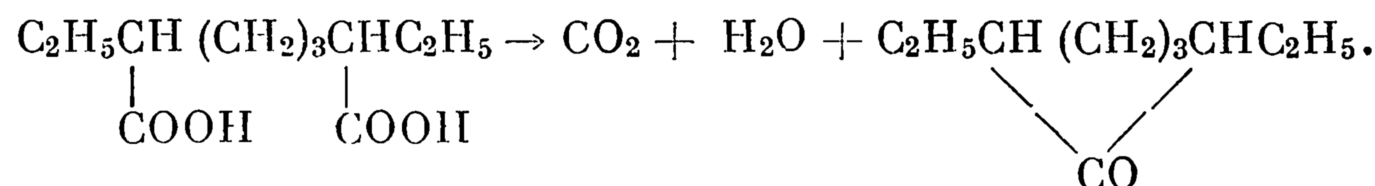
1. Реакцию триметиленбромида с натрийцианмасляным эфиром.
2. Реакцию триметиленбромида с натрийэтилмалоновым эфиром.
3. Взаимодействие иодистого этила с натрийпентантетракарбоновым эфиром *.

По первому способу получались самые большие выходы диэтилпимелиновых кислот, хотя приготовление достаточного количества исходного материала — эфира α-цианмасляной кислоты — очень трудоемко и громоздко. Не столь удовлетворительный выход получен по третьему способу (способ Перкина), в то время как второй способ давал промежуточные выходы. По поводу полученных нами диэтилпимелиновых кислот мы в скором времени сделаем подробное сообщение в соответствующем месте.

Сырая диэтилпимелиновая кислота (около 70 *г*) дистиллировалась в вакууме, и фракция, собранная в пределе 235—240° (25 *мм*), подвергалась перегонке в токе углекислоты с 2,5 ч. гидрата окиси кальция; при этом получено 25 *г* сырого дистиллята, из которого при фракционировке можно выделить 11 *г* масла, кипящего при 205—207° (767 *мм*).

Найдено %: C 77,94; H 11,67
$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,92; H 11,69

Это соединение можно считать диэтилциклогексаноном; образовалось оно по следующему уравнению:



Кетон этот обладает d_0^{20} 0,9067.

---

* По этому последнему способу Перкин и Прентис (J. Chem. Soc., 59, 835, 1891) получили диэтилпимелиновую кислоту.

Фракции, перегоняющиеся ниже 205 и выше 207°, были обработаны гидроксиламином, и из жидкого оксима выделено еще некоторое количество кетона, кипящего при 205—207°.

К раствору 15 *г* кетона в эфире была прибавлена вода, и для восстановления вводился натрий в маленьких кусочках (как это применяли Вислиценус и Байер для пента- и гексаметиленкетона), причем получено 14 *г* соответствующего алкоголя с т. кип. 109—211°.

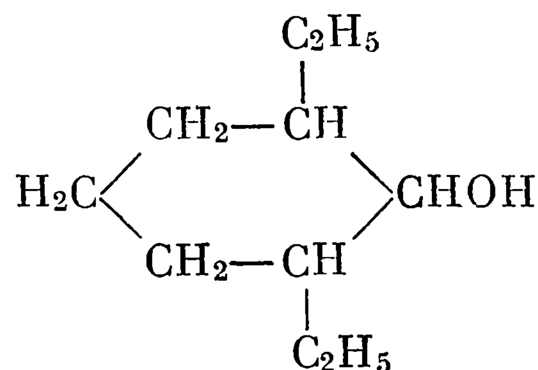
Через непродолжительное время этот алкоголь закристаллизовался, но не весь. Так как возникало предположение, что при реакции образовалась смесь двух стереоизомерных алкоголей, то мы и проанализировали сначала смесь обеих форм, полученную при сплавлении жидкой и твердой частей в виде однородной бесцветной массы.

Найдено %: C 76,69; H 12,59
$C_{10}H_{20}O$. Вычислено %: C 76,92; H 12,82

Кристаллы были отжаты и перекристаллизованы из эфира. В чистом состоянии алкоголь плавится при 77—78°, легко растворим в спирте, бензоле и эфире. Из последнего выпадают хорошо образованные с шелковистым блеском иглы, похожие как по виду, так и по запаху на ментол.

Найдено %: C 76,28; H 12,86
$C_{10}H_{20}O$. Вычислено %: C 76,92; H 12,82

Оба алкоголя как жидкий, так и кристаллический, должны иметь следующее строение:



При обработке фракции 209—211° (кристаллы и жидкость) иодистоводородной кислотой (уд. вес 1,96) образовался после непродолжительного нагревания при 100° иодид (21 *г*), который был подвергнут восстановлению цинком и соляной кислотой в спиртовом растворе. Этим путем мы легко получили соответствующий углеводород, который обычным образом был последовательно обработан конц. серной и конц. азотной кислотами, высушен, и после многократной перегонки над натрием были выделены следующие фракции:

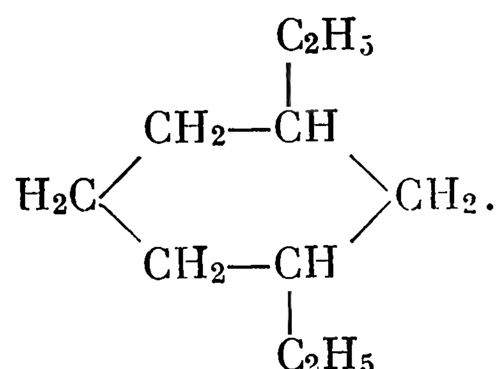
I. 155—169° . . . . 1 *г*
II. 169—171° . . . . 4 »
III. 171—305° . . . . 0,5 »

Анализ главной фракции II.

Найдено %: C 85,46; H 14,38

$C_{10}H_{20}$. Вычислено %: C 85,71; H 14,29

Таким образом, этот углеводород, согласно способу образования, представляет 1,3-диэтилгексаметилен или *м*-диэтилгексагидробензол следующего строения:



1,3-Диэтилгексаметилен — прозрачная жидкость с запахом чистого керосина; его т. кип. 169—171° (760 *мм*). Углеводород мгновенно окрашивается при его обработке парами брома. Он имеет:

$$d_4^{22}\ 0{,}7957 \text{ и } n_D^{20}\ 1{,}4388.$$

Отсюда была рассчитана молекулярная рефракция по формуле Лоренца и получено MR_D 46,13, тогда как по теории для насыщенного углеводорода $C_{10}H_{20}$ MR_D 46,03. Для сравнения мы приводим следующую сводную таблицу точек кипения и удельных весов некоторых углеводородов разного происхождения, имеющих формулу $C_{10}H_{20}$.

Углеводород	Из	Т кип., °С	d_4	Автор
Гексагидроцимол	Смоляного масла	171—173	0,8116 (17°)	Ренард
$C_{10}H_{20}$	Дихлоргидрата	170	0,8060 (15,5°)	Монгольфиер
$C_{10}H_{20}$	Терпингидрата	168—170	0,797 (15°)	Щукарев
$C_{10}H_{20}$	Камфоры	167—169	0,8114 (15°)	Стародубский
Ментонафтен	Ментола	169—170,5	0,796 (15°)	Беркенгейм
Деканафтен	Нефти	168—170	0,794 (15°)	Марковников, Зубков
1,3-Диэтилгексаметилен	Диэтилпимелиновой кислоты	169—171	0,7957 (22°)	Зелинский, Рудевич*

* Рудевич снова нашел для деканафтена (из нефти) d_0^{20} 0,7929.

Дальнейшие исследования должны более точно обосновать природу наших углеводородов и, в частности, установить, имеют ли место и в данном случае явления стереоизомерии.

31 мая 1895 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 28, 780, 1895; 24, 4002, 1891[22].

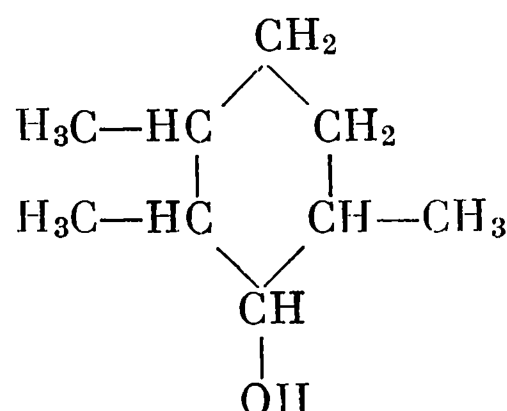
ИССЛЕДОВАНИЯ В ГЕКСАМЕТИЛЕНОВОМ РЯДУ [1]. 1,2,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАМЕТИЛЕН (СИНТЕЗ НОНАНАФТЕНА) [23]

Совместно с А. Н. РЕФОРМАТСКИМ

Ber., **29**, 214—216, 1896 [24]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Мы получили углеводород C_9H_{18} 1,2,5-триметилгексаметилен восстановлением спирта следующего строения:



Синтез этого спирта из триметиладипиновой кислоты был недавно описан в другом месте [2]. Продуктом восстановления этого спирта является углеводород с т. кип. 142—144° и d_4^{20} 0,7807.

Найдено %: C 85,96; H 14,30
C_9H_{18}. Вычислено %: C 85,71; H 14,28

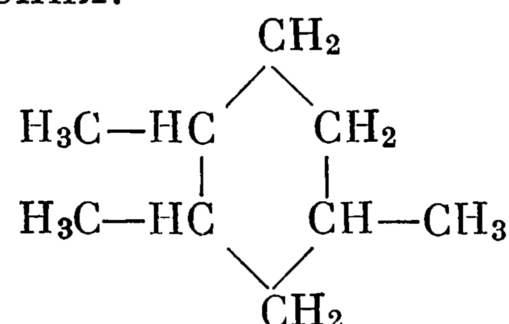
Углеводород обнаруживает вполне насыщенный характер. При действии брома в присутствии бромистого алюминия из 0,3 *г* вещества получено 0,8 *г* чистого бромида (т. е. почти количественный выход), идентичного трибромпсевдокумолу. Бромид образует белые шелковистые гибкие иглы с т. пл. 226—227°. Анализ дает содержание брома 66,98%, вместо 67,22%, вычисленных для $C_9H_9Br_3$. Судя по внешнему виду, а также по отношению к растворителям, бромид этот вполне идентичен продукту бромирования псевдокумола, который описан Фиттихом [3] и для которого он дает т. пл. 225—226°.

Образование с количественным выходом трибромпсевдокумола из 1,2,5-триметилгексаметилена исключает всякие сомнения об идентичности его с гексагидропсевдокумолом.

Если сравнить свойства гексагидропсевдокумола, полученного нами синтетическим путем, с углеводородом C_9H_{18}, который Марковников и Оглоблин, а также Коновалов изолировали из кавказской нефти и описали как нонанафтен, то следует прийти к выводу, что нонанафтен из нефти (т. кип. 135—137°, d_0^{20} 0,7647) едва ли является индивидуальным

соединением, а скорее представляет собой смесь нескольких углеводородов формулы C_9H_{18}, одна из составных частей которой и есть гексагидропсевдокумол. М. И. Коновалов [4] нашел, что даже при повторном бромировании этого нонанафтена в присутствии бромистого алюминия только 7% взятого в реакцию нонанафтена превращается в бромид, в то время как приготовленный нами углеводород количественно переходит в продукт бромирования (трибромпсевдокумол).

Полученный нами гексагидропсевдокумол — прозрачная жидкость с приятным запахом чистой нефти — представляет синтетический нонанафтен определенного строения:



Мы имели в своем распоряжении 1,5 *г* чистого углеводорода, который был нами получен при восстановлении 3 *г* соответствующего спирта.

Исследование этого углеводорода будет нами продолжено.

18 января 1896 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., **28**, 780, 1022, 1895[25]; Н. Д. Зелинский, В. Рудевич. Ber., **28**, 1341, 1895[26].
2. Н. Д. Зелинский, А. Н. Реформатский. Ber., **28**, 2943, 1895[27].
3. R. Fittig. Lieb. Ann., **151**, 257, 1869.
4. М. И. Коновалов. Диссертация. ЖРХО, **19**, 2, 157, 1889; **22**, 145, 1890.

СИНТЕЗЫ В ПЕНТАМЕТИЛЕНОВОМ РЯДУ 1,3-ДИМЕТИЛПЕНТАМЕТИЛЕН

Совместно с М. РУДСКИМ

Ber., 29, 403—405, 1896 [28]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

В начале прошлого года один из нас [1] уже сообщал о том, что из диметилпимелиновой кислоты, как и следовало ожидать на основании предыдущих наблюдений, можно легко получить циклический кетон, а этот последний восстановить в соответствующий спирт.

Недавно удалось также получить в чистом виде соответствующий углеводород диметилпентаметилен [2], и мы можем теперь более подробно описать наши опыты.

Симметричная диметиладипиновая кислота (50 *г*) небольшими порциями была подвергнута перегонке с двойным количеством гидрата окиси кальция. Полученный дистиллят после тщательной фракционировки дал 16 *г* аналитически чистого кетона, кипящего при 145—147°; d_4^{22} 0,8934.

Найдено %: С 74,94; Н 10,73
$C_7H_{12}O$. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71

Кетон этот легко растворим в спирте, так же как и в эфире, почти нерастворим в воде и не дает никакого соединения с бисульфитом натрия. Аналогично ведут себя диметилгексаметиленкетон [3], триметилгексаметиленкетон [4] и диэтилгексаметиленкетон [5], предварительное сообщение о которых уже опубликовано. Ввиду того что указанное свойство не было упомянуто своевременно, мы это делаем теперь.

Кетон в эфирном растворе обычным путем был восстановлен натрием в присутствии воды, причем было получено 12 *г* спирта с т. кип. 154° (744 *мм*).

Найдено %: С 73,61; Н 12,00
$C_7H_{14}O$. Вычислено %: С 73,68; Н 12,28

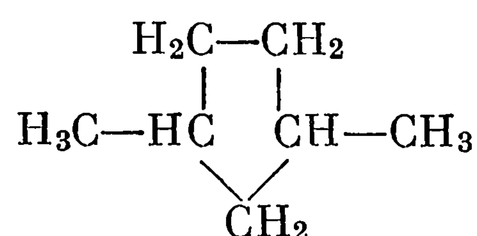
Этот спирт легко растворим в эфире и спирте и смешивается с водой во всех отношениях. Удельный вес d_0 0,9224. Спирт был нагрет до 100° с избытком концентрированной иодистоводородной кислоты (уд. вес 1,96), и получен иодид, который при обыкновенном давлении не может быть пергнан без разложения. Опыты по восстановлению иодида в алкогольном растворе на холоду цинком и соляной кислотой дали малоудовлетворительные результаты, однако можно легко достигнуть цели, если нагревать иодид при 220° в течение 6 час. с десятикратным объемом иодистоводородной кислоты (уд. вес. 1,96).

Продукт реакции — светлое, легкое масло — обычным способом был обработан щелочью и кислотами (конц. серной и конц. азотной), высушен и перегнан над натрием.

I. 92° . . . . . . 0,3 *г*		IV. 100—220° . . . 0,6 *г*	
II. 92—94° . . . . 3,0 »		V. 220—250° . . . 0,8 «	
III. 94—100° . . . . 0,5 »			

при 743 *мм*

Основная фракция II при вторичной перегонке почти полностью перешла при 93°. Углеводород диметилпентаметилен — прозрачная жидкость с приятным чистым нефтяным запахом. Кипит при 93° (743 *мм*), имеет d_4^{20} 0,7543. Диметилпентаметилен имеет следующее строение [6]:



которое подтверждается способом его образования.

Плотность пара (по методу В. Мейера) 354, тогда как теория требует для C_7H_{14} 3,39. Показатель преломления n_D^{20} 1,4130.

Из полученных данных по формуле Лоренца вычислена молекулярная рефракция, равная 32,28, тогда как по теории для насыщенного углеводорода C_7H_{14} MR_D 32,22. Пары брома мгновенно окрашивают углеводород. При действии брома и бромистого алюминия исключительно легко образуется кристаллический продукт бромирования; мы надеемся вскоре более подробно сообщить о химической природе этого бромида.

При прибавлении нескольких капель углеводорода к дымящей (окрашенной в слабожелтый цвет) азотной кислоте происходит сильное разогревание, и при взбалтывании вещество растворяется. Это свойство пентаметиленовых углеводородов существенно отличает их от синтетически полученных углеводородов гексаметиленового ряда, так как последние обнаруживают при обыкновенной температуре большую устойчивость по отношению к дымящей азотной кислоте или смеси азотной и серной кислот и только очень медленно окисляются. Таким образом, на основании этого наблюдения можно прийти к выводу, что пентаметиленовое кольцо является, очевидно, менее устойчивым, чем гексаметиленовое.

13 февраля 1896 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 28, 780, 1895[29].
2. Н. Д. Зелинский. Ber., 24, 4002, 1891; Н. Д. Зелинский, М. Рудский. ЖРХО. 26, 613, 1894[30].
3. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, 27, 448, 1895[31].
4. Н. Д. Зелинский. Ber., 28, 781, 1895[32].
5. Н. Д. Зелинский, А. Реформатский. Ber., 28, 2945, 1895[33].
6. Н. Д. Зелинский, В. Рудевич. Ber., 28, 1342, 1895[34].

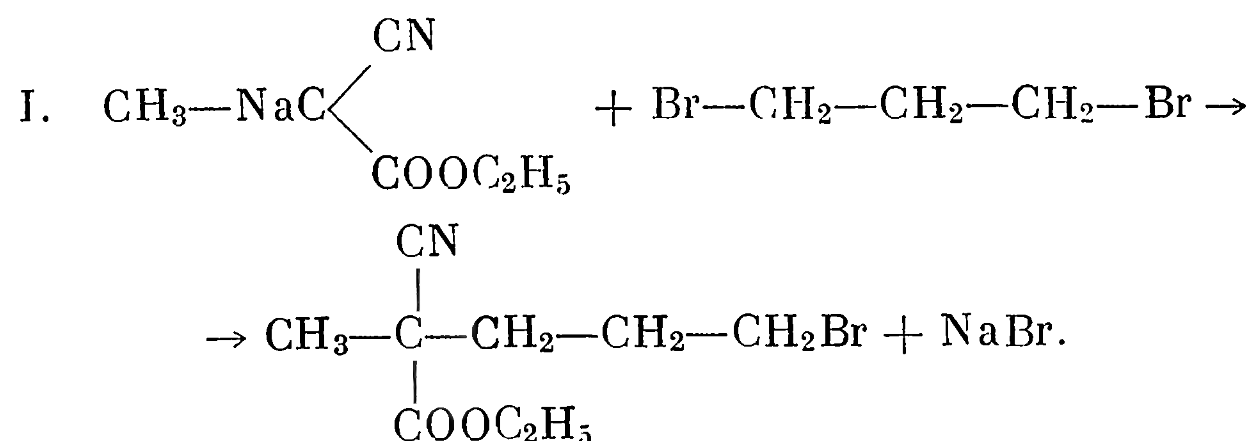
ИССЛЕДОВАНИЯ В ГЕКСАМЕТИЛЕНОВОМ РЯДУ. МЕТИЛГЕКСАМЕТИЛЕН (СИНТЕЗ ГЕПТАНАФТЕНА)

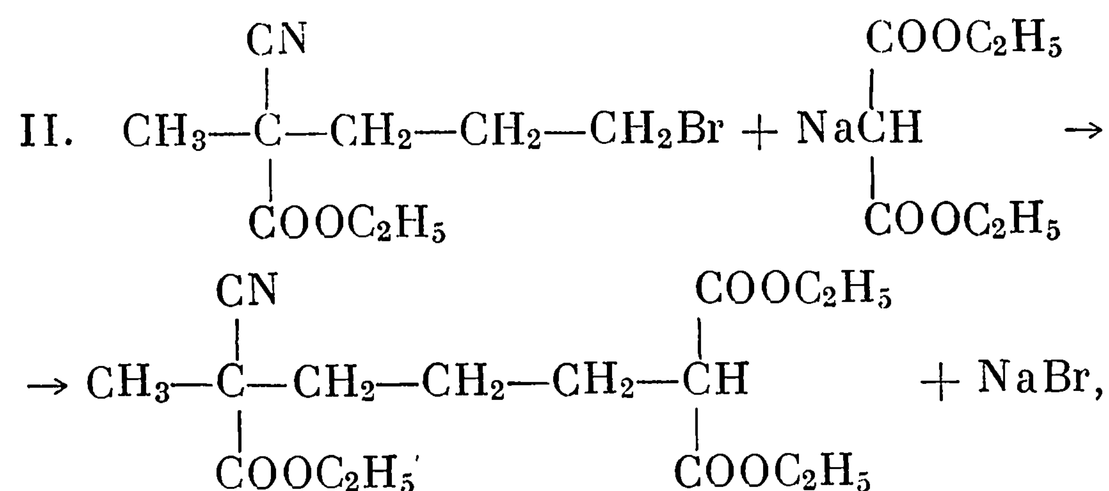
Совместно с А. В. ГЕНЕРОЗОВЫМ

Ber., 29, 729—733, 1896 [35]

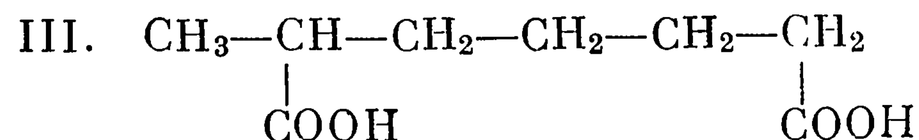
Из Лаборатории органической химии Московского университета

Исходным продуктом для этой работы служила метилпимелиновая кислота. Эта последняя до сих пор не была известна, и ее нужно было предварительно синтезировать, причем мы исходили из α-цианпропионового эфира. Этот эфир одному из нас и его сотрудникам уже много раз служил исходным материалом при синтезе замещенных пимелиновой, адипиновой, глутаровой и янтарной кислот. Путь, в результате которого нам удалось получить метилпимелиновую кислоту, может быть изображен следующими уравнениями:





и после омыления и отщепления углекислоты:



Раствор 22 *г* натрия и 240 *г* абсолютного спирта был прилит к 124 *г* α-цианпропионового эфира, и смесь эта через капельную воронку медленно, отдельными порциями, прибавлялась к 197 *г* триметиленбромида,

помещенного в колбу, снабженную длинным обратным холодильником. Реакция началась сразу и сопровождалась настолько значительным выделением тепла, что реакционная смесь закипела; ее не пришлось даже нагревать на водяной бане, так как через непродолжительное время реакция закончилась и выделился бромистый натрий. Спирт был отогнан, выпавший бромистый натрий отфильтрован от масла и промыт эфиром; получено 90 *г* соли, тогда как по теории в том случае, если реакция протекает по уравнению I, должно получиться 92 *г* соли. Маслянистый продукт был промыт водой, из промывных вод сделана эфирная вытяжка, и после просушки хлористым кальцием получено 230 *г* тяжелой маслянистой жидкости. 7 *г* этого продукта были подвергнуты фракционной перегонке в вакууме, причем основная масса перешла без всякого разложения при 160—163° (13 *мм*).

Определение брома по Кариусу:

Найдено %: Br 32,04
$C_9H_{14}BrNO_2$. Вычислено %: Br 32,25

Для дальнейшей обработки главная масса была перегнана в вакууме при 15 *мм* давления, причем отогнавшаяся до 163° часть была собрана отдельно, а остаток в колбе (141 *г*) без дальнейшей фракционировки использован для следующей реакции.

К раствору 22 *г* натрия в 240 *г* абсолютного спирта прилили 95 *г* малонового эфира, и в эту смесь сразу ввели 141 *г* полученного выше продукта. Реакция началась при нагревании на водяной бане и закончилась через полтора часа. Обычным образом обработанный продукт был перегнан при 15 *мм* давления:

1. До 125° перегналось незначительное количество.
2. 125—170° — 5 *г*.
3. Неперегнанный остаток — 90 *г*.

Фракция 2 содержала еще следы брома, тогда как в фракции 3 галоида больше не было обнаружено.

Фракция 3 перед дальнейшей обработкой была анализирована.

Найдено %: N 4,76
$C_{16}H_{25}NO_6$. Вычислено %: N 4,28

Для омыления 90 *г* этого соединения были обработаны двойным объемом серной кислоты (1 объем конц. кислоты + 1 объем воды). Продукт реакции извлечен эфиром, эфирная вытяжка высушена и после отгонки эфира перегнана при 15 *мм* давления. При этом главная масса перешла без разложения при 223—224° в виде бесцветной густой жидкости, которая через короткое время закристаллизовалась (44 *г*).

Анализ этой главной фракции:

Найдено %: C 55,27; H 8,22
$C_8H_{14}O_4$. Вычислено %: C 55,17; H 8,04

После перекристаллизации из воды α-метилпимелиновая кислота плавится при 57—58°. Едким баритом кислота титруется как двухосновная. Константа электропроводности $K = 0{,}00315$.

Метилгексаметиленкетон

Смесь из 42 *г* кислоты и 110 *г* гидрата окиси кальция небольшими порциями была подвергнута дестилляции из реторты, причем всего было получено 25 *г* сырого кетона. Он был высушен безводной сернокислой медью и перегнан. При 164—170° (770 *мм*) перегналось 15 *г*.

Анализ этой фракции:

Найдено %: C 75,40; H 10,82
$C_7H_{12}O$. Вычислено %: C 75,00; H 10,71

При вторичной перегонке почти все количество отогналось при 165—166°; эта температура и является точкой кипения кетона. Удельный вес d_4^{18} 0,9246.

Метилгексаметиленкетон представляет бесцветную жидкость с освежающим запахом. С бисульфитом натрия он легко дает двойное соединение. При восстановлении обычным путем натрием в эфирно-водной среде получается соответствующий алкоголь, который перегоняется при 168—172°; чистый препарат кипит при 168—169°. Удельный вес d_4^{17} 0,9225.

Найдено %: C 73,58; H 12,29
$C_7H_{14}O$. Вычислено %: C 73,68; H 12,28

Метилгексаметилен (гептанафтен)

Для восстановления алкоголь (10 *г*) нагревался с десятикратным объемом иодистоводородной кислоты (уд. вес 1,96) в течение нескольких часов в запаянной трубке при 230°. Получившуюся при этом прозрачную, как вода, легкую, маслянистую жидкость последовательно обработали щелочью, конц. серной и азотной кислотами, высушили над хлористым кальцием, нагревали некоторое время над натрием и затем подвергли перегонке. В результате в качестве основного продукта получен углеводород с характерным запахом чистого бензина и т. кип. 101—102° (744 *мм*).

Найдено %: C 85,64; H 14,29
C_7H_{14}. Вычислено %: C 85,71; H 14,28

Константы углеводорода: d_4^{18} 0,7647 и n_D^{18} 1,4205. Отсюда по формуле Лоренца была вычислена молекулярная рефракция MR_D 32,36, тогда как по теории для насыщенного углеводорода C_7H_{14} MR_D 32,22.

Из 10 *г* взятого в реакцию спирта получено свыше 3 *г* чистого углеводорода с т. кип. 101—102°; кипящие выше фракции (102—120°) нами не были исследованы.

Углеводород (101—102°) обладает насыщенным характером. При действии брома в присутствии бромистого алюминия (реакция Густавсона) легко образуется кристаллический бромид, весьма трудно растворимый в горячем спирте; уже после однократной кристаллизации из горячего бензола вещество получается в виде красивых иголок с т. пл. 279—280°. Этот бромид, без сомнения, идентичен пентабромтолуолу [1], несмотря на то что для последнего указывается несколько более высокая температура плавления (282—283°) *. Реакция с бромом и бромистым алюминием протекает так гладко, что вполне достаточно взять 0,1 *г* углеводорода для того, чтобы получить кристаллический продукт бромирования. Это свойство характерно для всех полученных нами синтетически метилированных гексаметиленовых углеводородов.

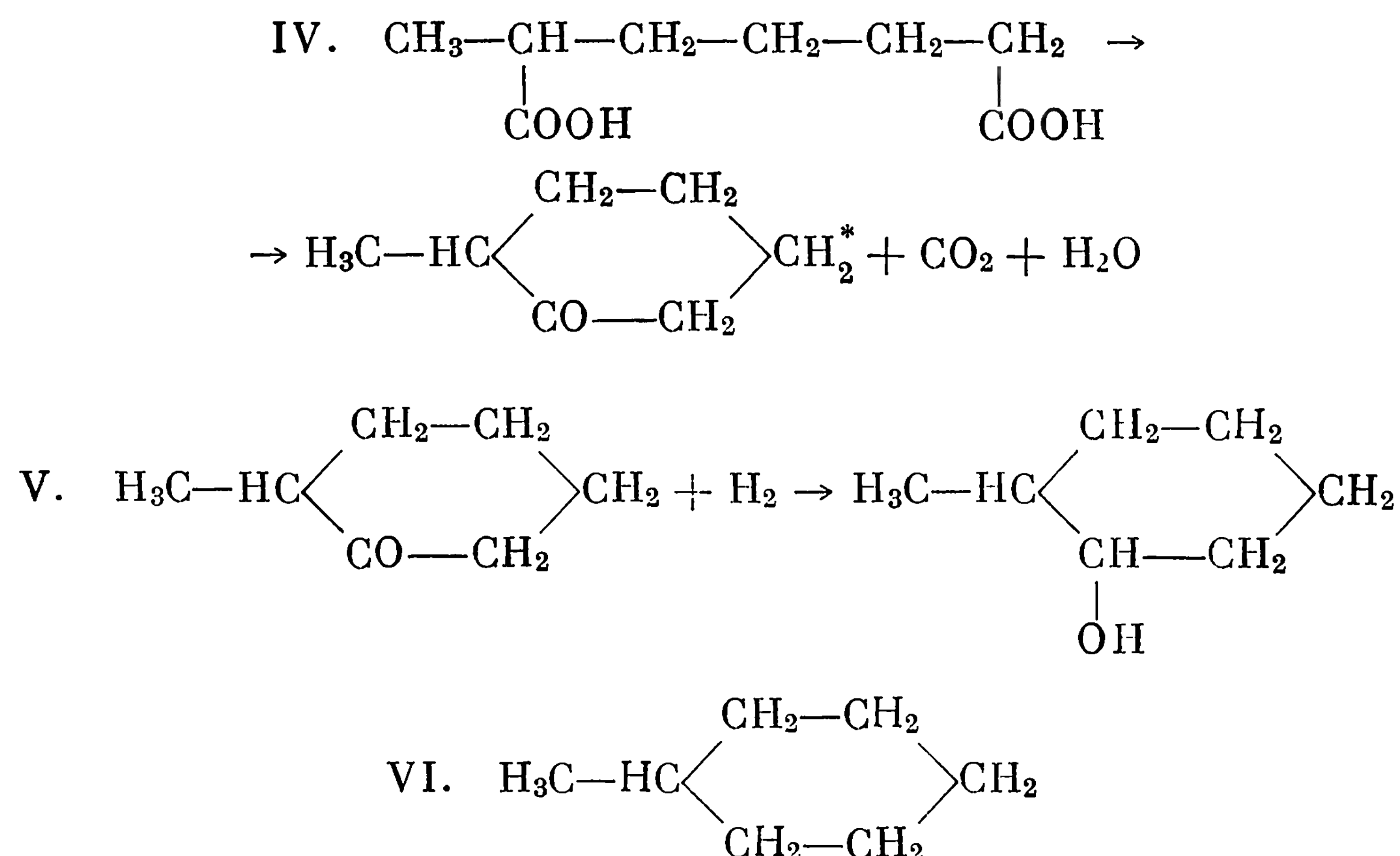
Температура кипения углеводорода 101—102°, и возможность получения из него пентабромтолуола показывает, что наш метилгексаметилен идентичен гептанафтену, выделенному из нефти П. И. Мильковским [2] и В. В. Марковниковым [3], а также гексагидротолуолу, который В. В. Марковников [3] получил восстановлением иодистого суберила при действии иодистоводородной кислоты, для которого даны т. кип. 97—101° и d_0^0 0,7791.

Мы приводим сводную таблицу свойств, которые дают разные исследователи для углеводородов общей формулы C_7H_{14} различного происхождения, но обладающих предельным характером.

Исследователь	Из	Т. кип., °С	Уд. вес
Вреден [4]	Толуола	97 (94—100)	d_0^{20} 0,758
Лоссен и Цандер [5]	»	96—97	d_0^0 0,7741
Мильковский [2]	Нефти	100—101	$d_0^{17,5}$ 0,7624
Марковников [3]	Суберона	97—101	d_0^0 0,7791
Зелинский	Метилгексаметиленкетона	101—102	d_4^{18} 0,7647

* Шпиндлер получил пентабромтолуол при действии брома и бромистого алюминия на гептанафтен (т. кип. 100—101°), выделенный из нефти.

Описанные выше реакции могут быть изображены следующими уравнениями:



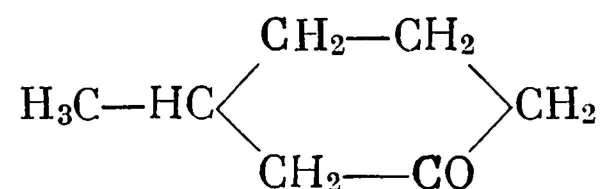
Таким образом, полученный углеводород — это гексагидротолуол или гептанафтен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Шпиндлер. ЖРХО, **23**, 43, 1891.
2. П. И. Мильковский. ЖРХО, **17**(2), 38, 1885; **15**, 554, 1883.
3. В. В. Марковников. J. Pr. Ch., **49**, 431, 1894.
4. F. Wreden. Lieb. Ann., **187**, 162, 1877; ЖРХО, **9**, 253, 1877.
5. W. Lossen, A. Zander. Lieb. Ann., **225**, 109, 1884.
6. O. Wallach. Lieb. Ann., **289**, 338, 1896.

---

* Этот кетон изомерен с описанным недавно Валлахом [6] и полученным им расщеплением пулегона кетоном, которому приписывается следующая формула:



Т. кип. 169°.

ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНА И МЕТИЛГЕКСАМЕТИЛЕНА

Протокол заседания Отделения химии и РФХО 3 апреля 1897 г.

ЖРХО, **29**, 275—280, 1897

Н. Д. Зелинский делает сообщение об изомеризации гексаметилена и метилгексаметилена. Два года назад автором было обращено внимание на тот факт, что иодистый гексаметилен при нагревании с иодистоводородной кислотой (уд. вес 1,96) до 220° восстанавливается не в исключительно отвечающий ему циклогексан, а в смесь, состоящую из этого последнего и продукта его изомеризации. Продолжая исследование, автор убедился, что при известных условиях (нагревание до более высокой температуры) можно достигнуть полного превращения гексаметиленового ядра и что, таким образом, насыщенный углеводородный цикл из 6 атомов угля [36] является менее постоянным, более неустойчивым ядром, чем то ядро, в которое слагается изомеризованный гексаметилен.

Продуктом изомеризации гексаметилена является углеводород с т. кип. 71,5—72,5° при 742 *мм*; d_4^{21} 0,7501. Характер углеводорода вполне предельный; анализ приводит к формуле C_nH_{2n}. Циклическая природа углеводорода несомненная. С крепкой HNO_3 углеводород энергично реагирует. Такое отношение к дымящей азотной кислоте, освобожденной от окислов азота, резко отличает этот углеводород от гексаметилена и замещенных синтетических гексаметиленовых углеводородов, полученных и описанных уже автором. Эти последние при продолжительном соприкосновения с HNO_3 постепенно в ней растворяются, окисляясь. Итак, продукт изомеризации гексаметилена менее устойчив, чем гексаметилен, по отношению к HNO_3. Такую же неустойчивость (по отношению к HNO_3) показывает и синтетический диметилпентаметилен автора. Это различие в действии азотной кислоты на циклы C_5 и C_6 представляется довольно характерным; хотя нужно заметить, что в отношении тех же циклов к абсолютной HNO_3, полученной перегонкой в вакууме двух объемов конц. H_2SO_4 и одного объема HNO_3 (уд. вес 1,4), такое различие исчезает и абсолютная азотная кислота почти так же быстро окисляет гексаметиленовые углеводороды, как и пентаметиленовые. Нефтяные углеводороды, согласно наблюдениям автора, также очень легко окисляются этой азотной кислотой.

Вопрос о характере ядра в продукте изомеризации гексаметилена может иметь пока только весьма вероятное решение в том смысле, что это должен быть метилпентаметилен. С теоретической точки зрения (теория напряжения Байера) пентаметиленовые кольца представляют более

устойчивые системы, чем гексаметиленовые; этим и объясняется изомеризация цикла C_6 в цикл C_5.

Сравнивая физические постоянные циклических углеводородов формулы C_6H_{12}, замечаем резкое отличие гексаметилена от остальных изомерных с ним углеводородов.

Углеводород	Т. кип., °С	Уд. вес	Показатели лучепреломления	Автор
Гексаметилен (C_6H_{12})	79,5	—	—	Байер
» »	81—82	d_4^{20} 0,7764	1,4258	Зелинский
Изомеризованный гексаметилен (метилпентаметилен)	71,5—72,5	d_4^{21} 0,7501	1,4105	Зелинский
Гексагидробензол	72—73	d_4^{21} 0,7488	1,4101	Кижнер [1]
Метилпентаметилен	71,5—72,5	d_4^{18} 0,7473	1,4104	Кижнер
»	71,5—72	d_0^0 0,07683	—	Марковников и Коновалов [3]
»	70—71	—	—	Перкин

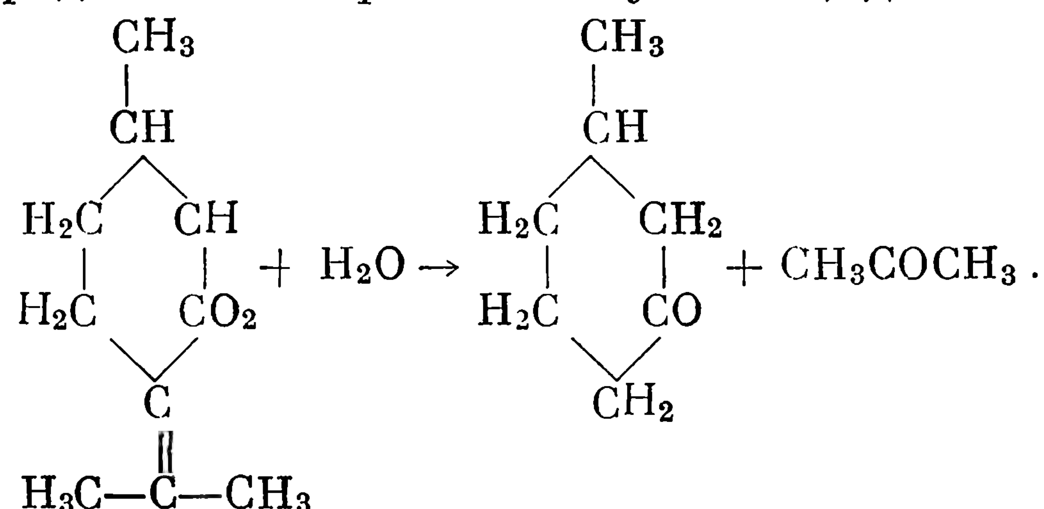
Из этого сопоставления видно, что так называемый гексагидробензол Кижнера [1] (возможная тождественность которого с метилпентаметиленом была высказана впервые им же) имеет физические постоянные, почти совпадающие с таковыми же для изучаемого автором продукта изомеризации гексаметилена. А так как и метилпентаметилен имеет те же константы, то естественно сделать вывод, что гексаметилен превращается в более прочный метилпентаметилен.

Получив несомненные данные о том, что шестичленное ядро предельного циклического углеводорода легко изомеризуется в цикл более простой, автор заинтересовался вопросом: возможна ли в аналогичных условиях изомеризация синтетических замещенных гексаметиленовых углеводородов?

Метилгексаметилен и его производные, как показали опыты, также изомеризуются, упрощая свой шестичленный цикл. Для метилгексаметилена в прошлом году были даны (Зелинский и Генерозов) следующие постоянные: т. кип. 101—102° и d_4^{18} 0,7647; но этот углеводород, как полученный действием иодоводорода при 230° на иодюр α-метилгексаметиленового алкоголя, мог представлять не индивидуальное вещество, а смесь метилгексаметилена с продуктом его изомеризации, что дальнейшими исследованиями и подтвердилось.

Значительные трудности в синтезе α-метилпимелиновой кислоты, служившей исходным материалом для получения α-метилгексаметиленкетона и метилгексаметилена, заставили автора искать иной метод, могущий

привести к тому же результату. Для этой цели была испытана реакция Валлаха [3], который нашел, что пулегон при нагревании с водой в автоклаве до 250° распадается на ацетон и β-метилгексаметиленкетон, строение которого определяется строением пулегона, данным Земмлером [4]:



Докладчик не считает метод Валлаха удобным; гораздо проще, как показали опыты, вести гидролитическое расщепление пулегона действием крепкой серной кислоты в определенных условиях; при этом получается β-метилгексаметиленкетон с 65%-ным теоретическим выходом, имеющий такие свойства: т. кип. 168,5—169° при 743 *мм*; d_4^{18} 0,9111. Оптическая деятельность его в трубке длиной полдециметра +5°41′. Этот кетон через спирт превращался в иодюр, а затем действием иодоводорода при 230° получен и отвечающий ему метилгексаметилен с т. кип. 99—101° и d_4^{19} 0,7660. Реакцией с бромом и бромистым алюминием углеводород превращается легко в пентабромтолуол; этим доказывается идентичность углеводорода с описанным автором раньше метилгексаметиленом из α-метилгексаметиленкетона. Однако, кроме фракции 99—101°, была найдена и низшая фракция, составляющая значительную часть общего количества углеводорода и перегонявшаяся в пределах 93—99°. Эта часть и состоит главным образом из продукта изомеризации метилгексаметилена. Она увеличивается, если нагревание иодюра с избытком иодоводорода производить до более высокой температуры, например 280—290°. Не только иодюр, но и метилгексаметилен под влиянием иодистоводородной кислоты уд. веса 1,96 и высокой температуры изомеризуется в углеводород, кипящий гораздо ниже: 93—96° (главная часть 94—95°).

На основании указанных выше данных и соображений относительно продукта изомеризации гексаметилена возможно было сделать предположение, что и метилгексаметилен изомеризуется в цикл пятичленный, т. е. в диметилпентаметилен. Для синтетического диметилпентаметилена имеем следующие данные (Зелинский и Рузский), указывающие на близость его свойств со свойствами изомеризованного метилгексаметилена:

	Т. кип. °С	Уд. вес	Показатель лучепреломления
Диметилпентаметилен	93	d_4^{20} 0,7543	1,4130
Изомеризованный метилгексаметилен	93—96	d_4^{19} 0,7564	1,4176

Углеводород с т. кип. 93—96° обладает циклическим предельным характером, что подтверждается и анализом его: найдено 85,66% углерода и 14,39% водорода; по теории для C_7H_{14} нужно 85,71% C и 14,28% H. Азотной кислотой окисляется этот углеводород очень энергично, подобно диметилпентаметилену. С бромом и бромистым алюминием он реагирует легко, но образование кристаллического бромюра в очень небольшом количестве замечается только на другой день, чем этот углеводород резко отличается от метилгексаметилена, который чрезвычайно легко превращается в шелковистые кристаллы пентабромтолуола, плавящиеся при 281—282°. Достаточно одной капли чистого (химически индивидуального) метилгексаметилена, чтобы через несколько минут наблюдать появление при упомянутой реакции кристаллического бромюра.

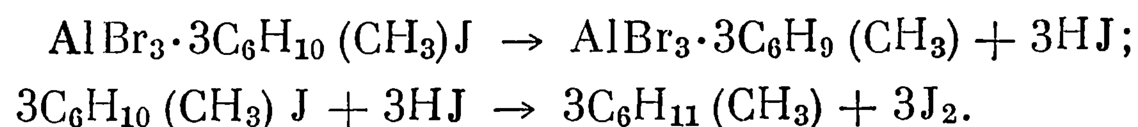
Углеводород с т. кип. 95—96°, являющийся продуктом изомеризации метилгексаметилена, представляет, надо думать, смесь диметилпентаметилена и метилгексаметилена, в которой преобладает диметилпентаметилен, что следует и из сравнения удельных весов изомеризованного метилгексаметилена, диметилпентаметилена и метилгексаметилена. Для получения исключительно только метилгексаметилена (без продуктов его изомеризации) автор исходит из бромюра β-метилгексаметиленового алкоголя [37]. Бромюр был получен нагреванием спирта с насыщенной при 0° бромистоводородной кислотой. Температура кипения бромюра 61,5—62° при 8 *мм* давления. Найдено брома 45,44%, теоретически для $C_6H_{10}(CH_3)Br$ нужно 45,19%. Этот бромюр (в алкогольном растворе) восстанавливался при обыкновенной температуре цинком и соляной кислотой.

Получен углеводород с т. кип. 100,8—101° (испр.), d_4^{20} 0,7694 и n_D^{19} 1,4243.

В совершенно чистом состоянии метилгексаметилен может быть получен и действием бромистого алюминия на соответствующий иодюр. Реакция эта идет при обыкновенной температуре, бромистый алюминий быстро растворяется в иодюре, выпадает масса кристаллов иода, а также образуется иодистоводородная кислота, которая и действует в момент выделения, восстанавливая иодюр до углеводорода. Весьма вероятно, что и здесь происходит образование углеводородобромистого алюминия $AlBr_3 \cdot C_7H_{14}$ (как это доказано было Густавсоном для действия бромистого алюминия на этилен, бромюры предельных спиртов и различные фракции природной нефти), сопровождающееся, однако, более значительным выделением галоида (иод + иодистый водород). Постоянный признак при этих реакциях — образование предельных углеводородов. Следовательно, и в случае, исследованном автором, реакция протекает аналогичным образом, имея, впрочем, и некоторое отличие. Реакция бромистого алюминия на иодюры еще не изучена, и в настоящее время автор вместе со своими сотрудниками начал исследование действия $AlBr_3$ на иодюры полиметиленовых циклических и предельных спиртов.

После работы Густавсона некоторые иодюры предельных спиртов в их отношении к хлористому алюминию изучались в лаборатории Мейера [5], и эти опыты также показали возможность перехода к предельным углеводородам — парафинам. Реакция, однако, не разъяснена.

Образование углеводорода C_7H_{14} при действии $AlBr_3$ на иодистый β-метилгексаметилен автор объясняет следующим образом: первая стадия — это продукт присоединения $AlBr_3 \cdot 3C_6H_{10}(CH_3)J$, который выделяет 3HJ, восстанавливающих свободные молекулы иодюра:



$$AlBr_3 \cdot 3C_6H_{10}(CH_3)J \rightarrow AlBr_3 \cdot 3C_6H_9(CH_3) + 3HJ;$$

$$3C_6H_{10}(CH_3)J + 3HJ \rightarrow 3C_6H_{11}(CH_3) + 3J_2.$$

Метилгексаметилен, полученный этой последней реакцией, имеет d_4^{19} 0,7693; т. кип. 101° (испр.); n_D^{18} 1,4243, т. е. вполне идентичен с метилгексаметиленом, образующимся из отвечающего ему бромюра при восстановлении цинком и соляной кислотой.

Бромистый алюминий не вызывает изомеризации (в смысле упрощения цикла) и в том случае, если реакцию восстановления иодюра вести при нагревании до 100°. Для автора этот факт имел важное значение, так как была установлена невозможность изомеризации шестичленного цикла бромистым алюминием в указанных условиях.

Синтетические метилгексаметилен и 1,3-диметилгексаметилен, полученные в условиях, исключающих возможность изомеризации, имеют следующие константы:

	Т. кип., °С	Уд. вес	Показатель лучепреломления
Метилгексаметилен (C_7H_{14})	101	d_4^{19} 0,7693	1,4243
1,3-Диметилгексаметилен (C_8H_{16})	119,5	d_4^{20} 0,7687	1,4234

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Кижнер. ЖРХО, 26, 375, 1894.
2. М. И. Коновалов, В. В. Марковников. ЖРХО, 28 (2), 125, 1896.
3. O. Wallach. Lieb. Ann., 289, 338, 1896.
4. F. W. Semmler. Ber., 25, 3515, 1892.
5. L. Meyer. Ber., 27, 2766, 1894; 26, 2070, 1893.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ГЕКСАМЕТИЛЕНОВОМ РЯДУ. VI. ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛГЕКСАМЕТИЛЕНА

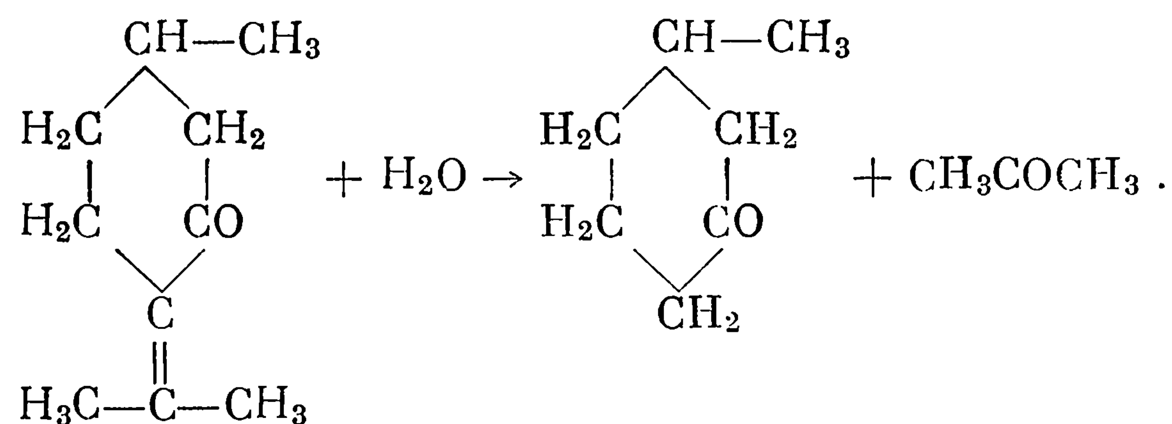
Ber., **30**, 1532—1540, 1897 [38]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Как я уже отметил в моем предыдущем сообщении [1], при подходящих условиях происходит также изомеризация метилгексаметилена и получающийся изомерный продукт уже не содержит шестичленного кольца. Н. Д. Зелинский и А. В. Генерозов [2] в прошлом году характеризовали метилгексаметилен следующим образом: т. кип. 101—102° и d_4^{18} 0,7647. Так как, однако, описанный в то время продукт был получен действием иодистоводородной кислоты на α-метилгексаметиленовый алкоголь при 230°, то в связи со сделанными открытиями при явлении изомеризации самого гексаметилена возникали опасения, что этот описанный продукт мог не быть вполне однородным.

Значительные трудности в синтезе α-метилпимелиновой кислоты [2], служившей исходным материалом для получения метилгексаметилена, заставили меня искать более удобного пути для получения метилгексаметилена, я избрал в качестве исходного вещества β-метилкетогексаметилен.

Недавно Валлах [3] сделал интересное наблюдение: пулегон при нагревании с водой в автоклаве до 250° распадается на ацетон и β-метилкетогексаметилен. Таким образом, реакция протекает по следующей схеме, определяющейся структурной формулой пулегона, данной Земмлером [4]:



Мои опыты показали, что пулегон можно гидролитически расщепить в желательном направлении гораздо проще — действием конц. серной кислоты. Еще горячая смесь 50 *г* конц. серной кислоты с 10 *г* воды сразу прибавляется при взбалтывании к 50 *г* пулегона. Пулегон тотчас же растворяется, и масса темнеет со значительным выделением тепла. Через 3/4 или самое большое через 1 мин. к продукту реакции добавляется вода и производится перегонка с водяным паром. Если допустить более длительное действие серной кислоты, то происходит осмоление, и выход ока-

зывается незначительным. Перегоняющийся с водяным паром продукт расщепления отделяется от водного слоя, который повторно обрабатывается водяным паром. Все полученные таким образом части соединяются вместе, сушатся сплавленным сульфатом натрия и фракционируются.

1. До 168° еще содержит ацетон
2. 168—170° — главная фракция
3. 170—229° — смесь кетона с неизмененным пулегоном

Последняя фракция (3), обработанная еще раз серной кислотой описанным выше способом, дает новые количества фракции, кипящей при 168—170°. Выход из 500 *г* переработанного этим методом пулегона составлял 240 *г* продукта, кипящего при 168—170°, т. е. около 65% теоретически возможного количества.

При повторном фракционировании почти все количество перегналось при 168—169°. Точка кипения и удельный вес (d_4^{18} 0,9111) указывают на то, что это вещество представляет β-метилкетогексаметилен Валлаха. Для идентификации были получены: семикарбазон с т. пл. 180—181° и оксим с т. пл. 42—43°. Для того чтобы получить кетон в возможно более чистом состоянии, 100 *г* его были превращены в водном растворе в оксим действием 70 *г* солянокислого гидроксиламина и 90 *г* бикарбоната натрия. Оксим подвергался фракционированию и кипел до последней капли при 216—217° без разложения, причем температура плавления перегнанного оксима не изменилась: 42—43°. Оксим имеет т. кип. 110° (8 *мм*)*.

Кетон был регенерирован из оксима нагреванием с разбавленной серной кислотой; он имел прежнюю т. кип. 168,5—169° (743 *мм*).

Удельное вращение исходного кетона 168—169°:

$$[\alpha]_D = +5°41'.$$

Удельное вращение кетона, кипящего при 168,5—169° (из оксима; в трубке $l = 0,5$ *дм*):

$$[\alpha]_D = +5°43'.$$

Этим доказывается, что уже при обработке пулегона серной кислотой получается чистый и однородный продукт.

Недавно Тиманн и Шмидт [5] нашли для β-метилкетогексаметилена Валлаха т. кип. 164°; они приписали обнаруженную ими разницу примененному ими методу очистки через натрийбисульфитное соединение.

Полученный β-метилкетогексаметилен был превращен далее в соответствующий алкоголь действием натрия в водно-эфирной среде.

---

* Оксим α-метилгексаметиленкетона кипит при 108°—109° (8 *мм*), при обыкновенной температуре он жидкий и затвердевает только на холоду. Семикарбазон плавится при 193—194° с разложением.

Алкоголь кипит при 173—174° (750 *мм*) (Валлах дает 175—176°).

d_4^{21} 0,9137 (Валлах дает d_{19}^{19} 0,914)

n_D^{21} 1,4557 (Валлах » n_D^{19} 1,4581)

Удельное вращение (в трубке $l = 1$ *дм*) $[\alpha]_D = -3°40'$

Найдено %: C,75,89; H 12,28

$C_7H_{14}O$. Вычислено %: C 73,68; H 12,28

Этот алкоголь представляет собой прозрачное, как вода, довольно вязкое соединение, значительно менее подвижное, чем кетон.

Нагреванием с 5 объемами иодистоводородной кислоты (уд. вес 1,96) на водяной бане этот алкоголь легко переводится в иодюр, кипящий под уменьшенным давлением при 97—99° (30—33 *мм*) без разложения; при обыкновенном давлении т. кип. 201—202° с небольшим разложением. Аналогичным способом был получен и бромюр этого алкоголя, кипящий при 61,5—62° (8 *мм*). Для продукта были определены удельный вес и удельное вращение и сделан анализ.

Найдено %: Br 45,44

$C_6H_{10}(CH_3)Br$. Вычислено %: Br 45,19

d_4^{19} 1,2789; $[\alpha]_D = +5°45'$ ($l = 2$ *дм*)

Для получения углеводорода, соответствующего β-метилгексаметиленовому алкоголю, были использованы различные пути.

Опыт I. 30 *г* алкоголя с т. кип. 173—174° (750 *мм*) с 10-кратным объемом иодистоводородной кислоты были распределены на 6 трубок и нагревались 8 час. до 230°; образовавшийся углеводород очищался обычным способом и фракционировался при 750 *мм* над натрием.

Фракции: 1) т. кип. 91—93° (0,2 *г*); 2) т. кип. 93—98° (4,0 *г*); 3) т. кип. 98—102° (12,5 *г*); 4) т. кип. 102—260° (3,5 *г*). Для фракции 93—98° был определен уд. вес d_4^{19} 0,7657.

Опыт II. 30 *г* описанного выше иодюра (соответствующие 15 *г* алкоголя) нагревались с 6 объемами иодистоводородной кислоты в запаянной трубке 8 час. до 270°. Фракционирование углеводорода (750 *мм*) дало: Фракции: 1) т. кип. 93—98° (3 *г*); 2) т. кип. 98—102° (6 *г*); 3) т. кип. 102—260° (2,5 *г*).

Таким образом, нагреванием при более высокой температуре достигается относительно больший выход низкокипящей фракции 93—98°. Удельный вес фракции 93—98° d_4^{19} 0,7571.

Опыт III. Углеводород с т. кип. 93—98° и d_4^{19} 0,7657, полученный в опыте I, нагревался в течение 7 час. до 270° с иодистоводородной кислотой для того, чтобы выяснить, претерпевает ли он при этом изомеризацию.

Из 4 *г* его получилось 3 *г* углеводорода с т. кип. 93—98° (главная часть 94—96°) с меньшим удельным весом — d_4^{19} 0,7582.

Найдено %: C 85,76; H 14,19
C_7H_{14}. Вычислено %: C 85,72; H 14,28

Из опыта III вытекает, что повторная обработка иодистоводородной кислотой углеводорода из опыта I ведет реакцию дальше в том же направлении, что и в опыте II, в связи с чем и наблюдается пониженный удельный вес (0,7582 вместо 0,7657). Кроме того, следует отметить, что при этих условиях не образуются высококипящие продукты конденсации.

Опыт IV. Фракция 98—102° нагревалась с иодистоводородной кислотой 10 час. до 280—300°; 5 *г* взятого для переработки углеводорода дали при фракционировании: 1) 93—95° (около 1 *г*); 2) 95—97° (3 *г*) и 3) 97—99° (меньше 1 *г*). Здесь также не были обнаружены продукты конденсации с высокими температурами кипения.

Главная фракция 95—97° имела d_4^{19} 0,7605.

Кипящие в этих же пределах фракции из описанных выше опытов были подвергнуты вместе повторной перегонке; при этом были получены фракции:

1. 94—97° (3,5 *г*); d_4^{19} 0,7571
2. 97—98° (3,5 *г*); d_4^{20} 0,7621
3. 98—99° (2 *г*); d_4^{20} 0,7637
4. 99—101° (10 *г*); d_4^{20} 0,7660
5. 101—105° (2 *г*); d_4^{18} 0,7681
6. 105—260° (5 *г*) —

С повышающейся температурой кипения наблюдается и увеличение удельного веса. Очевидно, различие удельных весов фракций 1 и 2 позволило предположить, что часть с т. кип. 93—97° должна быть смесью, в которой преобладает углеводород с более низким удельным весом; по этим соображениям обе фракции были подвергнуты повторному разделению. При этом получено:

1. Т. кип. 93—96°; d_4^{19} 0,7564; n_D^{18} 1,4176
2. Т. кип. 96—97°; d_4^{19} 0,7620; n_D^{18} 1,4197

1. 93—96°. Найдено %: C 85,66; H 14,39
2. 96—97°. Найдено %: C 85,67; H 14,29
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,72; H 14,28

Затем проанализированы и все остальные фракции, описанные выше. Для фракций, кипящих до 99° (соединенные фракции 97—98° и 98—99°)

Найдено %: C 85,75; H 14,32

Для фракции 99—101°

Найдено %: C 85,50; H 14,14

C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,72; H 14,28

Для фракций 93—96 и 96—97° была определена плотность пара по В. Мейеру:

1. 93—96° $D = 3,59$

2. 96—97° $D = 3,6$

Вычислено для C_7H_{14} $D = 3,4$

На основании этих результатов можно сделать заключение, что полученные низкокипящие фракции не только имеют одинаковую эмпирическую формулу, но и одинаковый молекулярный вес и представляют собой, следовательно, продукты изомеризации метилгексаметилена. По отношению к парам брома все фракции индифферентны; в этом поведении проявляется циклическая природа этих углеводородов.

Если подействовать на фракцию 99—101° бромом в присутствии бромистого алюминия, то сразу же легко образуется бромюр (пентабромтолуол) в виде характерных иголочек с шелковистым блеском, плавящихся после перекристаллизации из бензола при 280—281°.

Напротив, кипящие ниже фракции при такой же обработке бромом ведут себя иначе, на чем я остановлюсь ниже.

Из описанных опытов по получению метилгексаметилена вытекает, что при восстановлении алкоголя или его иодюра иодистоводородной кислотой непосредственно образуются также продукты изомеризации. Даже более высококипящие части, перегоняющиеся при 98—102°, нельзя рассматривать как индивидуальные углеводороды. Хотя они и могут быть легко превращены в пентабромтолуол, они все же содержат некоторые количества продуктов изомеризации[39], неотделимые при фракционировании.

Поэтому для получения совершенно однородного, химически индивидуального углеводорода нужно было избрать путь, при котором изомеризация была бы по возможности исключена; в качестве такового я выбрал восстановление бромюра β-метилгексаметиленового алкоголя цинком и соляной кислотой при обыкновенной температуре. К 30 *г* бромюра в спиртовом растворе и гранулированному цинку после добавления нескольких капель хлорной платины постепенно приливалась конц. соляная кислота. После многодневного воздействия образовавшийся углеводород выделился в виде маслянистого слоя, увеличившегося при добавлении воды. Отделенный, высушенный хлористым кальцием и фракционированный над натрием продукт кипел при 100,2—100,4° (747 *мм*); т. кип. 101° (испр.).

Нижекипящие фракции совсем не образовались; наоборот, была получена фракция, кипевшая значительно выше 101°, оказавшаяся еще не измененным бромюром.

Углеводород C_7H_{14} с т. кип. 101° совершенно индифферентен к парам брома. Для него была найдена плотность пара $D = 3{,}56$ вместо 3,4 (по теории); d_4^{20} 0,7694; n_D^{19} 1,4243.

Отношение иодюра β-метилгексаметилена к бромистому алюминию

В совершенно чистом состоянии метилгексаметилен может быть получен и реакцией бромистого алюминия на иодюр. Реакция эта идет при обыкновенной температуре; бромистый алюминий быстро растворяется в иодюре, выпадает масса кристаллов иода и образуется иодистоводородная кислота, которая и действует в момент выделения, восстанавливая иодюр до углеводорода. Весьма вероятно, что и здесь сначала образуется двойное соединение — углеводородобромистый алюминий, подобное тому, которое было доказано Густавсоном для реакции бромистого алюминия на этилен, бромюры насыщенных алкоголей и на различные фракции нефти. Густавсон [6] дает для этих соединений формулу $AlBr_3 \cdot C_4H_8$. Постоянный признак этих реакций — образование предельных углеводородов.

После опубликования работ Густавсона некоторые иодюры предельных спиртов в их отношении к хлористому алюминию изучались в лаборатории Л. Мейера [7], и эти опыты также показали возможность перехода к предельным углеводородам. Действие бромистого алюминия на иодюры до сих пор почти не изучено; как показывает исследованный случай, реакция протекает аналогично, и в настоящее время я занимаюсь подробным изучением отношения иодюров полиметиленовых углеводородов к бромистому алюминию.

Образование углеводорода C_7H_{14} при действии бромистого алюминия на иодюр β-метилгексаметилена может быть объяснено следующим образом:

1. $AlBr_3 \cdot 3C_6H_{10}(CH_3)J \rightarrow AlBr_3 \cdot 3C_6H_9(CH_3) + 3HJ$

2. $3C_6H_{10}(CH_3)J + 3HJ \rightarrow 3C_6H_{11}(CH_3) + 3J_2$.

В первой стадии образуется двойное соединение, из которого выделяются три молекулы иодистого водорода. Эти последние действуют в момент образования, восстанавливая вторую половину иодюра, взятого для реакции, с выделением иода; таким образом, следует ожидать образования углеводорода только из половины количества иодюра. Полученный этим методом метилгексаметилен кипит при 100—100,4° (743 *мм*; испр. 101°).

Из 26 *г* иодюра получено 3 *г* чистого углеводорода; одновременно образующиеся кипящие выше фракции (102—230°) представляют собой продукт конденсации (около 8 *г*) d_4^{19} 0,7693; n_D^{18} 1,4243.

Найдено %: C 85,82; H 14,23

C_7H_{14}. Вычислено %: C 85,72; H 14,28

Таким образом, этот углеводород вполне идентичен с метилгексаметиленом, полученным из отвечающего ему бромюра при восстановлении цинком с соляной кислотой.

Я хочу здесь особенно подчеркнуть, что бромистый алюминий не вызывает изомеризации в смысле упрощения цикла ядра и в том случае, если реакцию восстановления иодюра вести при нагревании до 100°. Для автора этот факт имел важное значение, так как установлена была невозможность изомеризации шестичленного ядра бромистым алюминием в указанных условиях. При действии брома и бромистого алюминия из этого углеводорода исключительно легко образуется продукт бромирования с т. пл. 281—282° (пентабромтолуол).

Синтетические метилгексаметилен и 1,3-диметилгексаметилен, полученные в условиях, исключающих возможность изомеризации, представляют собой химически индивидуальные углеводороды и имеют следующие константы:

	Т. кип., °С	d_4	n_D
Метилгексаметилен (C_7H_{14})	101	0,7693 (19°)	1,4243 (19°)
1,3-Диметилгексаметилен (C_8H_{16}) . . .	119,5	0,687 (20°)	1,4234 (20°)

Идентичность описанного здесь метилгексаметилена с продуктом, полученным синтезом из α-метилпимелиновой кислоты, была установлена параллельным опытом следующим образом.

α-Метилгексаметиленовый алкоголь [8] был превращен в иодюр (т. кип. 196—197°, со слабым разложением), который нагревался в запаянной трубке до 100° 1 час с бромистым алюминием. Внешние признаки были такие же, как описанные выше; выделенный углеводород кипел при 101—102°. Он так же легко превращался под действием брома и бромистого алюминия в пентабромтолуол с т. пл. 281—282°.

* * *

На основании приведенных здесь результатов опытов и более ранних теоретических соображений (теория напряжения Байера) об изомеризации гексаметилена [1] можно высказать предположение, что метилгексаметилен изомеризуется в пятичленное кольцо, т. е. в диметилпентаметилен. Действительно, синтетически полученный Н. Д. Зелинским и М. Рудским [9] диметилпентаметилен и изомеризованный метилгексаметилен имеют константы, мало отличающиеся друг от друга.

Изомеризованный метилгексаметилен окисляется дымящей азотной кислотой, освобожденной от окислов азота, почти так же легко, как диметилпентаметилен, тогда как метилгексаметилен (101°) в этой азотной кислоте растворяется только при более продолжительном стоянии.

Препарат	Т. кип., °С	d_t	n_D
Диметилпентаметилен	94	0,7543 (20°)	1,4130 (20°)
Изомеризованный метилгексаметилен (диметилпентаметилен?)	93	0,7564 (19°)	1,4176 (17°)

На это различие в отношении к дымящей, не содержащей окислов азота азотной кислоте, характеризующее разницу между шести- и пятичленными метиленовыми кольцами, я указывал уже раньше [10]; однако следует отметить, что при действии абсолютной азотной кислоты (полученной перегонкой в вакууме двух объемов конц. серной и одного объема азотной кислоты, уд. вес 1,4) это характерное различие исчезает, так как такая кислота окисляет почти одинаково быстро как гексаметиленовые, так и пентаметиленовые углеводороды.

Опыты, ведущиеся в настоящее время в моей лаборатории, показали, что и 1,3-диметилгексаметилен подвергается изомеризации при нагревании до 300° с иодистоводородной кислотой. Получающийся при этом углеводород сохраняет циклическое строение, но имеет меньший удельный вес и более низкую температуру кипения, чем 1,3-диметилгексаметилен.

В заключение следует указать на то, что все до сих пор описанные мной синтетические полиметиленовые углеводороды обладают большой устойчивостью, так как ни в одном случае восстановление не привело к разрыву кольца с образованием открытой цепи.

При выполнении отдельных частей этой работы мне помогал А. Генерозов, которому я приношу за это свою благодарность.

18 июня 1897 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., **30**, 1897[40].
2. Н. Д. Зелинский, А. В. Генерозов. Ber., **29**, 729, 1896[41].
3. O. Wallach. Lieb. Ann., **289**, 338, 1896.
4. F. W. Semmler. Ber., **25**, 3515, 1892.
5. F. Tiemann, R. Schmidt. Ber., **30**, 23, 1897.
6. Г. Г. Густавсон. Ber., **14**, 2619, 1882.
7. L. Meyer. Ber., 26, 2070, 1893; 27, 2766, 1894; B. Köhnlein. Ber., **16**, 560, 1883; F. Kluge. Lieb. Ann., **282**, 214, 1894.
8. Н. Д. Зелинский, А. В. Генерозов. Ber., **29**, 731, 1896[42].
9. Н. Д. Зелинский, М. Рудский. Ber., **29**, 403, 1896[43].
10. Н. Д. Зелинский. Ber., **30**, 389, 1897[44].

О СИНТЕЗЕ ТЕТРАМЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Совместно с С. Н. НАУМОВЫМ

Протокол заседания Отделения химии РФХО 7 января 1899 г.
ЖРХО, **31**, 9, 1899

Исследуя реакции, с помощью которых можно было бы синтезировать тетраметиленовые циклические углеводороды, свойства которых почти неизвестны, авторы обратили внимание, между прочим, на ацетонилацетон как на исходный материал для этой цели. Оказалось, что ацетонилацетон очень легко восстанавливается в водном растворе амальгамой натрия; при этом полезно едкую щелочь нейтрализовать постоянным током угольной кислоты. Выходы на гликоль очень хорошие: из 100 *г* дикетона получено 90 *г* гликоля, перешедшего при 117—118° (12 *мм*). Чистота препарата проверена анализом. Гликоль этот превращен нагреванием с крепкой иодистоводородной кислотой в отвечающий ему иодюр 2,5-дииодгексан. Температура кипения последнего лежит при 118—119° (12 *мм*). Строение гликоля и иодюра выражается формулами:



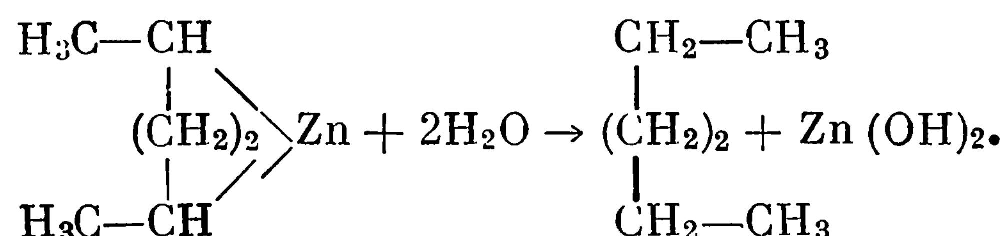
$CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_3$; $CH_3—CHJ—CH_2—CH_2—CHJ—CH_3$.

Этот путь добывания 2,5-дииодгексана быстрее ведет к цели, чем известная реакция присоединения иодистоводородной кислоты к диаллилу, причем и сомнения в строении иодюра быть не могло. На этот иодюр, в надежде получить диметилтетраметилен, авторы действовали цинковой пылью и водным спиртом в условиях, которые так легко превращают, как показал Густавсон, бромистый триметилен в триметилен; приняты были во внимание и недавние опыты А. Волкова и Б. Меншуткина, из чего следует, что при получении триметилена полезно брать более крепкий спирт.

60 *г* 2,5-дииодгексана в растворе 96%-ного спирта (240 *г*) были обработаны цинковой пылью при слабом нагревании на водяной бане. Реакция протекает довольно энергично; газообразных продуктов, а также водорода не выделяется. По отгонке спирта из него был выделен водой углеводород, который промыт продолжительным взбалтыванием с серной кислотой, затем щелочным раствором марганцовокислого калия. После первой перегонки над натрием углеводород перешел нацело при 68—69°. При вторичной перегонке весь продукт без остатка перегнался при 68,5—68,7° (испр.). Углеводорода получено 13 *г*; теория требует около 15 *г*. Заметных количеств непредельного углеводорода не образовалось; принимая во внимание потери при работе, можно считать выходы количественными. Какова же химическая природа этого углеводорода? Удельный вес его найден d_4^{18} 0,660; показатель преломления n_D^{18} 1,376. Температуры кипения углеводорода и гексана (69°) почти совпадают; то же следует для

удельного веса и показателя преломления. Для гексана Брюль нашел d_4^{20} 0,6603 и n_D^{20} 1,3754. Молекулярное лучепреломление углеводорода на основании данных опыта вычисляется MR_D 29,90. Теория для C_6H_{12} требует 27,62, а для C_6H_{14} 29,72. Не оставалось, следовательно, сомнения, что вместо ожидаемого диметилтетраметилена получен *н*-гексан.

Благодаря какой реакции из иодюра указанного строения при действии цинка и водного спирта образуется не цикл, не непредельный углеводород, а исключительно гексан, представляется пока невыясненным. Почему бромистый триметилен дает триметилен и пропилен, а аналогичное ему производное, у которого атомы галоида занимают места 1,4 в тех же условиях реакции, дает исключительно предельный углеводород? Единственным пока ответом на эти вопросы является предположение, что в данном случае первым продуктом реакции является цинкорганическое соединение, которое при действии воды распадается на гексан и гидрат окиси цинка:



Если такое толкование реакции справедливо, то нужно ожидать: 1) существования цинктетраметиленовых соединений, где металл являлся бы пятым членом в образовании гетероциклической молекулы и 2) необходимо допустить, что цинктриметилен не существует, как таковой, или не образуется как промежуточный продукт в условиях реакции, ибо при действии воды в этом случае естественно было бы ожидать пропана. Полученный результат заставляет обратить внимание на отношение цинка и водного спирта к другим двузамещенным производным углеводородов, положение галоида в которых определяется местами: 1,5; 1,6; 1,7. Густавсон и Демьянов еще в 1889 г., желая получить тетраметилен, действовали цинком в присутствии спирта на бромистый тетраметилен; но газообразный продукт реакции не был исследован. Можно предположить, что это был *н*-бутан. Вопрос об отношении дибромюров нормального строения к цинковой пыли интересовал одно время Н. Я. Демьянова [1], который замечает, что при действии цинковой пыли и спирта на бромистый пентаметилен образуется незначительное количество какого-то углеводорода: в главной же массе получается нормальный бромистый амил.

Для разъяснения механизма наблюденной реакции необходимо убедиться, возможно ли существование цинктриметилена, цинктетраметилена, цинкпентаметилена и цинкгептаметилена.

Опыты в этом направлении будут поставлены авторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Демьянов. ЖРХО, 25, 677, 1893.

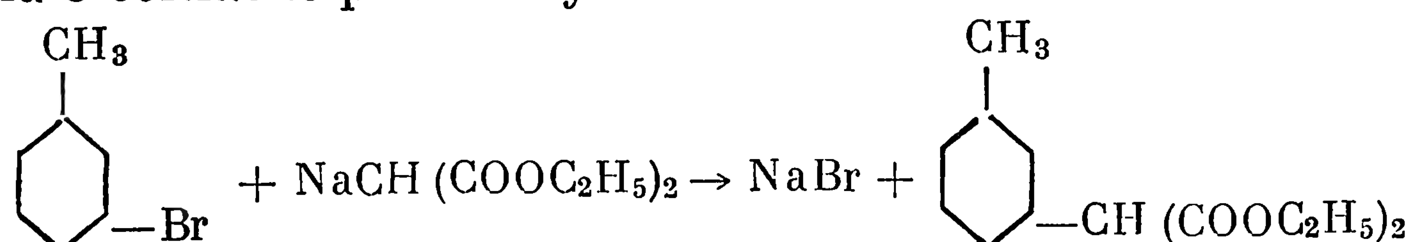
О МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНМАЛОНОВОЙ И МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНУКСУСНОЙ КИСЛОТАХ

Совместно с Д. К. АЛЕКСАНДРОВЫМ

ЖРХО, **33**, **741**—43, 1901

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Этиловый эфир метилциклогексанмалоновой кислоты образуется в довольно хороших выходах при действии в общепринятых условиях на алкогольный раствор натриймалонового эфира бромидом 1-метилциклогексанола-3 согласно равенству:



При ведении этой реакции полезно взять малонового эфира в количестве, в 2 раза большем, чем это требуется теорией.

Из 160 *г* малонового эфира, 11,5 *г* натрия и 89 *г* бромида было получено продукта реакции 54 *г*, перешедшего при 150—154° (10—12 *мм*). Продукт этот не подвергался очистке дальнейшей фракционировкой; в нем было найдено углерода 64,6%, водорода 9,58%. Формула $C_{14}H_{24}O_4$ требует углерода 65,62% и водорода 9,37%.

Не ставя себе задачей получить этот сложный эфир в совершенно чистом виде, мы подвергли его (43 *г*) разложению нагреванием около 2 часов на водяной бане с крепким алкогольным раствором едкого кали (29 *г*). По охлаждении колбы калийная соль метилциклогексанмалоновой кислоты застыла в кристаллическую массу.

При удалении алкоголя из водного раствора соли была выделена серной кислотой искомая органическая кислота, которая выпала в виде маслянистого слоя, закристаллизовавшегося очень скоро мелкими кристаллами.

Кристаллы были отделены и промыты водой. После перекристаллизации из воды и затем из хлороформа температура плавления их лежала при 143—144°. Кристаллы эти представляют 1-метилциклогексан-3-малоновую кислоту. Она легко растворима в теплой воде, кипящем хлороформе, а также в спирте и эфире.

0,1539 *г* вещ.: 0,3402 *г* CO_2; 0,1054 *г* H_2O

Найдено %: C 60,23; H 7,70

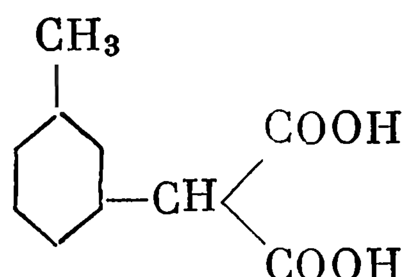
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,0

Другая метилциклогексанмалоновая кислота, более легко растворимая в воде, была найдена в воднокислом растворе. Она была извлечена эфиром, по удалении которого выпадает красивыми кристаллическими звез-

дочками. После перекристаллизации из хлороформа и бензола она плавилась, разлагаясь, при 121—122°.

0,1114 *г* вещ.: 0,2457 *г* CO_2; 0,0805 *г* H_2O
Найдено %: C 60,14; H 7,98
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,0

На основании имеющихся пока данных можно принять, что эти изомерные кислоты представляют две стереоизомерные формы метилциклогексанмалоновой кислоты следующего строения:



Трудно растворимая кислота, плавящаяся при 143—144°, была переведена в метилциклогексануксусную кислоту (гексагидро-*м*-толилуксусную кислоту) нагреванием до 160°. Последняя представляет жидкое тело с характерным запахом жирной кислоты; т. кип. 144° (19—20 *мм*).

0,1983 *г* вещ.: 0,5033 *г* CO_2; 0,1863 *г* H_2O
Найдено %: C 69,19; H 10,44
$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 68,25; H 10,25

Удельный вес ее d_4^{21} 0,9827; n_D^{21} 1,4582; найдено MR_D 43,37; вычислено для $C_9H_{16}O_2$ MR_D 43,13.

Концентрированный раствор аммониевой соли этой кислоты дает осадки с солями бария, кальция, свинца, ртути и меди.

При фракционировке метилциклогексанмалонового эфира был получен в небольшом количестве продукт, перешедший при 200—205° (8—10 *мм*), который, судя по анализу, отвечает сложному эфиру формулы $[C_6H_{10}(CH_3)]_2C(COOC_2H_5)_2$.

0,1783 *г* вещ.: 0,4646 *г* CO_2; 0,1603 *г* H_2O
Найдено %: C 71,59; H 10,22
$C_{21}H_{36}O_4$. Вычислено %: C 71,06; H 9,98

Так как бромид метилциклогексанола оптически деятелен [1], то можно было ожидать, что некоторые из описанных здесь производных будут также оптически деятельны, что и оказалось в действительности: $[\alpha]_D$ для 1-метилциклогексан-3-малонового эфира = —3,94°; $[\alpha]_D$ для 1-метилциклогексан-3-уксусной кислоты = — 7,26°.

Дальнейшее изучение описанных кислот будет нами продолжено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 30, 1534, 1897; И. Л. Кондаков и Шиндельмейзер. J. Pr. Ch., [2], 61, 577, 1900.

ЗАМЕНА ЦИНКА МАГНИЕМ В НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ. О КОНДЕНСАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ И α-ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ ПОД ВЛИЯНИЕМ МАГНИЯ

Совместно с И. Ф. ГУТТ

Ber., 35, 2140—2144, 1902 [45]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

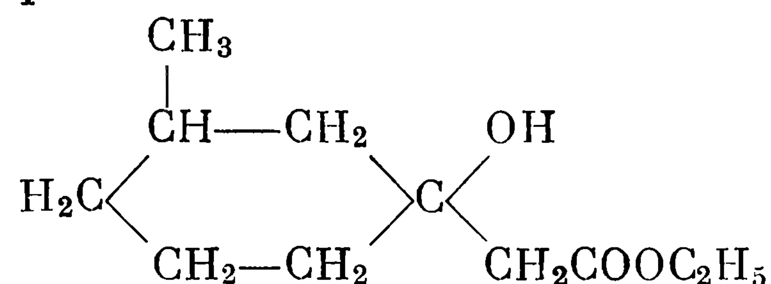
Действие цинка на галоидозамещенные эфиры жирных кислот в присутствии альдегидов (соотв. кетонов), как известно, было исследовано С.Н. Реформатским [1]. Им было установлено, что эта реакция может служить методом получения β-оксикислот и продуктов их превращения. Далее эта реакция применялась и другими исследователями [2]. Так, Валлах [3] использовал эту реакцию при конденсации 1-метилциклогексанона-3, суберона и 1-метилциклопентанона-3 с эфирами бромуксусной и бромпропионовой кислот. Из исследований Реформатского и из работы Валлаха и его учеников следует, что упомянутая выше реакция во многих случаях протекает очень медленно и далеко не всегда с хорошими выходами. Поскольку в прошлом (1901 г.) было показано рядом исследователей (Гриньяр, Блез, Багаль, Массон, Валер, Муре, а также один из нас), что магнийорганические соединения в определенных случаях обладают большой реакционной способностью, казалось бы желательным заменить цинк в реакции Реформатского на магний.

Так как циклические соединения изучаются нами в различных направлениях, вполне естественным является и предпринятое нами изучение действия магния на эквимолекулярные смеси некоторых циклических кетонов с галоидозамещенными эфирами.

Мы действовали следующим образом: соответствующий кетон (1 моль), галоидозамещенный эфир (1 *моль*) и магний (1 *г-моль*) в присутствии абсолютного эфира умеренно нагревали на водяной бане с обратным холодильником. Количество взятого эфира не должно быть слишком большим, так как иначе реакция протекает очень вяло, а иногда и совсем не идет, если же взять подходящее количество эфира (двух- или трехкратный по отношению к реагирующей смеси объем), то реакция протекает быстро и спокойно. В качестве продукта реакции получается мало растворимое в эфире комплексное магнийорганическое соединение в виде густой жидкости или кристаллов. После разложения комплекса очень разбавленной уксусной кислотой образовавшийся эфир оксикислоты извлекается эфиром, промывается раствором соды, сушится и подвергается фракциони-

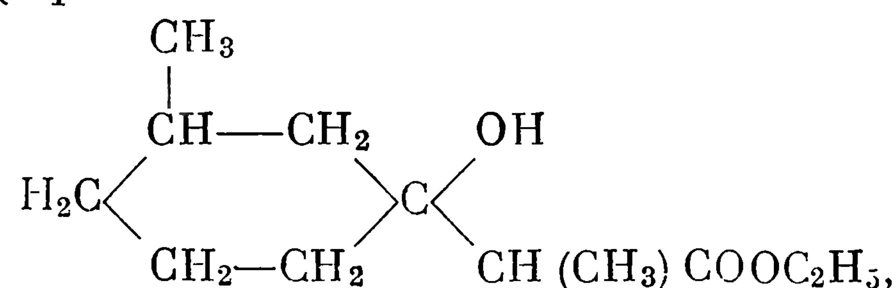
рованной перегонке в вакууме над небольшим количеством металлического магния.

Опыт I. 1-Метилциклогексанон-3 (11,2 *г*) + эфир бромуксусной кислоты (16,7 *г*) + магний (2,4 *г*) реагируют указанным выше образом в присутствии абсолютного эфира и дают 14 *г* 1-метилциклогексанол-3-уксусноэтилового эфира-3 с т. кип. 115—121° (11 *мм*). Главная часть его кипит при 118—119° (11 *мм*). Полученный нами 1-метилциклогексанол-3-уксусноэтиловый эфир



обладает небольшим левым вращением и имеет следующие свойства: n_D^{19} 1,4529 *; d_4^{19} 0,9984; найдено MR_D 54,18; вычислено для $C_{11}H_{20}O_3$ MR_D 54,02; $\alpha_D = -0°23'$ ($l = 0{,}25$ *дм*).

Опыт II. 1-Метилциклогексанон-3 (17,5 *г*) + эфир α-бромпропионовой кислоты (28,3 *г*) + магний (3,75 *г*) в присутствии абсолютного эфира образуют в качестве продукта реакции 9 *г* 1-метилциклогексанол-3-пропионовоэтилового эфира-3



что составляет 30% теоретического выхода. Браун [4], применявший цинк, выделил этот же эфир в небольших количествах и с широким интервалом кипения. Отдельный опыт показал, что если вместо эфира α-бромпропионовой кислоты употребить эфир α-иодпропионовой кислоты **, то выход может быть значительно увеличен (до 45%). Из метилциклогексанона (28 *г*), эфира α-иодпропионовой кислоты (55 *г*) и магния (6 *г*) получается 24 *г* того же 1-метилциклогексанол-3-пропионовоэтилового эфира-3 с т. кип. 123—124° (10 *мм*); n_D^{19} 1,4580; d_4^{19} 0,9979; найдено MR_D 58,52; вычислено для $C_{12}H_{22}O_3$ MR_D 58,62; $\alpha_D = +0°14'$ ($l = 0{,}25$ *дм*).

0,1759 *г* вещ.: 0,4374 *г* CO_2; 0,1662 *г* H_2O

Найдено %: C 67,35; H 10,49

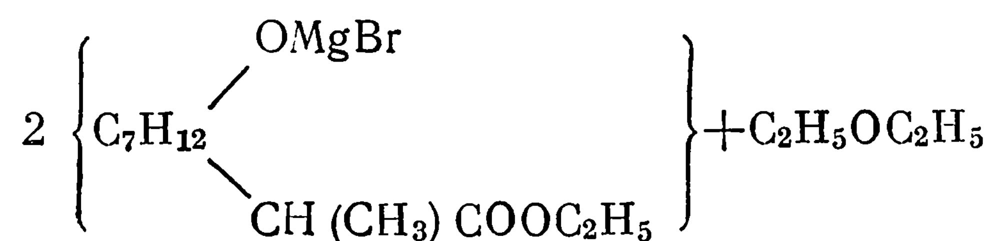
$C_{12}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 67,29; H 10,28

---

* n_D^{18} 1,4581 (Валлах).

** Последний был любезно предоставлен в наше распоряжение В. Зерновым.

Соответствующие магнийорганические соединения до разложения водой представляют собой кристаллические тела, растворимые в бензоле и не растворимые в лигроине. Они содержат эфир и, как вытекает из некоторых определений содержания брома и магния, имеют следующий состав:

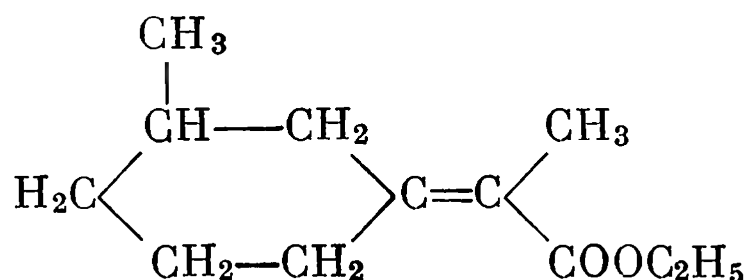


0,3009 *г* вещ.*: 0,1583 *г* AgBr. 0,3427 *г* вещ.**: 0,1834 *г* AgBr

Найдено %: Br 22,39; 22,78
Вычислено %: Br 22,59

0,2954 *г* вещ.: 0,0345 *г* MgO
Найдено %: Mg 7,08
Вычислено %: Mg 6,78

При действии кристаллической щавелевой кислоты (после 2—3 час. взаимодействия по методу, рекомендованному Н. Д. Зелинским и И. Целиковым [5]), 1-метилциклогексанол-3-пропионовоэтиловый эфир-3 превращается в ненасыщенный эфир



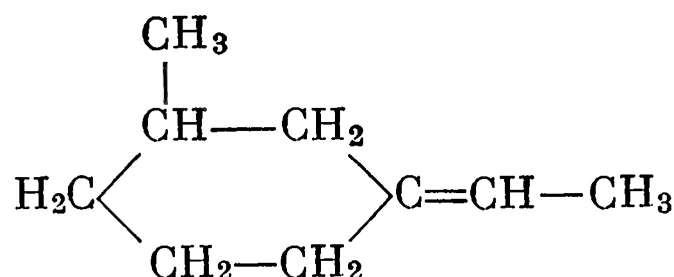
Его т. кип. 103—104° (11 *мм*); n_D^{16} 1,4606; d_4^{16} 0,9487; найдено MR_D 56,64; вычислено для $C_{12}H_{20}O_2$ (F) MR_D 5671; $\alpha = +11°29'$ ($l = 0{,}25$ *дм*); $[\alpha]_D = +48{,}41°$.

0,1859 *г* вещ.: 0,4995 *г* CO_2; 0,1715 *г* H_2O
Найдено %: C 73,28; H 10,25
$C_{12}H_{20}O$. Вычислено %: C 73,47; H 10,20

Полученный таким образом из метилциклогексанолпропионового эфира при отщеплении воды ненасыщенный эфир частично омыляется при длительном воздействии щавелевой кислоты, с одновременным отщеплением углекислоты, и дает ненасыщенный углеводород C_9H_{16}, которому может быть придана следующая структура:

* Высушенного в вакууме.

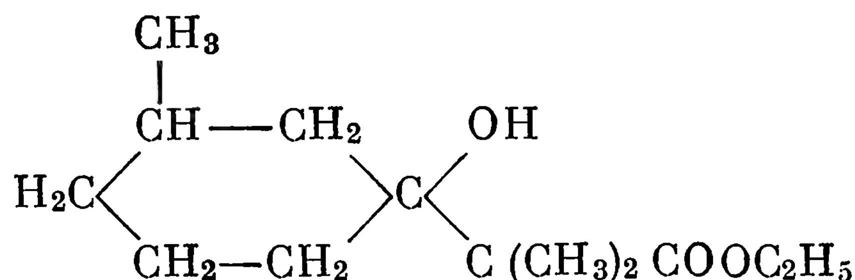
** После стояния в вакууме в течение одной недели.



Т. кип. 149—150° (738 *мм*); 150—151° (испр.); n_D^{19} 1,4538; d_4^{19} **0,8154**; найдено MR_D 41,16; вычислено для C_9H_{16} (F) MR_D 1,03; $\alpha = +11°33'$ ($l = 0{,}25$ *дм*); $[\alpha]_D = 56{,}63°$.

0,1474 *г* вещ.: 0,4703 *г* CO_2; 0,1714 *г* H_2O
Найдено %: C 87,02; H 12,92
C_9H_{16}. Вычислено %: C 87,10; H 12,90

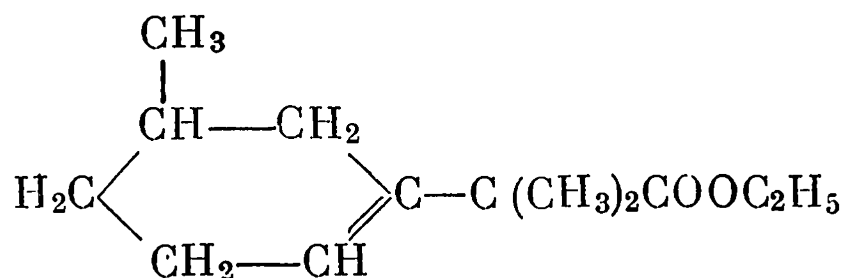
Опыт III. 1-Метилциклогексанон-3 (28 *г*), эфир α-бромизомасляноit кислоты (29 *г*) и магний (6 *г*) очень легко реагируют в присутствии абсолютного эфира; получается 31 *г* 1-метилциклогексанол-3-изомасляно-этилового эфира, что соответствует более 50% теоретического выхода; т. кип. 131—132° (12 *мм*). Как известно, Брауну (см. выше) с помощью цинка не удалось получить этот эфир в чистом состоянии



n_D^{18} 1,4626; d_4^{18} 1,0000; найдено MR_D 62,81; вычислено для $C_{13}H_{24}O_3$ MR_D 63,23; $\alpha = +0°24'$ ($l = 0{,}25$ *дм*).

0,1654 *г* вещ.: 0,4137 *г* CO_2; 0,1556 *г* H_2O
Найдено %: C 68,22; H 10,45
$C_{13}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 68,42; H 10,53

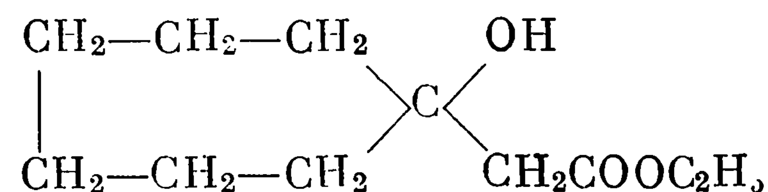
При взаимодействии с кристаллической щавелевой кислотой получается соответствующий ненасыщенный эфир с хорошим выходом; т. кип. 110—112° (11 *мм*)



n_D^{18} 1,4619; d_4^{18} 0,9460; найдено MR_D 61,03; вычислено для $C_{13}H_{22}O_2$ (F) MR_D 61,31; $\alpha = +10°47'$ ($l = 0{,}25$ *дм*); $[\alpha]_D = +45{,}59$.

0,1827 *г* вещ.: 0,4992 *г* CO_2; 0,1737 *г* H_2O
Найдено %: C 74,51; H 10,56
$C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 74,29; H 10,48

Опыт IV. Суберон (циклогептанон) (12 *г*), эфир бромуксусной кислоты (17 *г*) и магний (2,5 *г*) образуют в присутствии абсолютного эфира 11 *г* циклогептанол-1-уксусноэтилового эфира-1 с т. кип. 133—134° (11 *мм*)



n_D^{17} 1,4686; d_4^{17} 1,0392; найдено MR_D 54,56; вычислено для $C_{11}H_{20}O_3$ MR_D 54,03.

0,1746 *г* вещ.: 0,4250 *г* CO_2; 0,1572 *г* H_2O

Найдено %: C 66,38; H 10,00

$C_{11}H_{20}O_3$. Вычислено %: C 66,00; H 10,00

Подобные же результаты дают опыты конденсации 1-метилциклопентанона-3 с галоидозамещенными эфирами в присутствии магния и абсолютного эфира, о чем нами будет в скором времени сообщено.

Описанные здесь опыты были доложены нами на заседании Русского физико-химического общества [6].

30 мая 1902 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Реформатский. Ber., **20**, 1210, 1887; 28, 2842, 1895.
2. P. Barbier, M. L. Bouveault. C. r., **122**, 393; F. Tiemann. Ber., **33**, 563, 1900.
3. O. Wallach. Lieb. Ann., **314**, 151, 1901.
4. J. Braun. Lieb. Ann., **314**, 168, 1901.
5. Н. Д. Зелинский, И. Целиков. Ber., **34**, 3249, 1901.
6. Н. Д. Зелинский, И. Ф. Гутт. ЖРХО, **33**, 730, 1901; **34**, 105, 1902[46].

О СИНТЕЗЕ 1-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНОЛА-1

Совместно с С. С. НАМЕТКИНЫМ

Ber., **35**, 2683, 1902[47]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Этот третичный алкоголь был получен действием магнийметилиодида на циклопентанон (адипинкетон Вислиценуса). Циклопентанон был синтезирован из адипиновой кислоты. Последняя в свою очередь была получена нами из этилкалиевой соли янтарной кислоты путем электролиза по методу Броуна и Уокера [1].

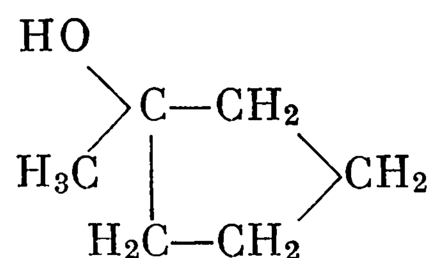
8,4 *г* циклопентанона (0,1 моля), очищенного через натрийбисульфитное соединение, 2,4 *г* магния (0,1 *г-атома*) и 14,2 *г* иодистого метила (0,1 моля) в присутствии абсолютного эфира вступают в реакцию в условиях, указанных в предыдущих работах [2]. Комплексные продукты реакции выделяются в форме кристаллов. Разложением их водой получено 7 *г* сырого алкоголя, который при фракционированной перегонке переходит почти без остатка при 82° (100 *мм*) или при 78° (90 *мм*) и тотчас же затвердевает в кристаллическую массу. При 737 *мм* давления температура кипения его равна 135°.

0,1535 *г* вещ.: 0,4060 *г* CO_2; 0,1640 *г* H_2O

Найдено %: C 72,13; H 11,97

$C_6H_{12}O$. Вычислено %: C 71,91; H 12,11

1-Метилциклопентанол-1 имеет следующую структуру:



Он обладает довольно приятным освежающим запахом и легко растворяется в обычных органических растворителях. Он возгоняется в форме тонких игл, температура плавления которых равна 35—37°.

4 июля 1902 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Brown, J. Walker. Lieb. Ann., **261**, 117, 1891.
2. Н. Д. Зелинский. Ber., **34**, 2879, 1901[48].

ОБ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ В РЯДУ ЦИКЛОПЕНТЕНА И ЦИКЛОГЕКСЕНА

Ber., **35**, 2488—2494, 1902 [49]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Наблюдаемый в известных случаях факт возрастания оптической активности простейших циклических углеводородов от присутствия этиленовых связей очень ярко проявляется при более подробном экспериментальном исследовании этого вопроса. Мы располагаем богатым материалом относительно оптической активности сложных углеводородов группы гидрированных терпенов (например, камфана); в отношении вращательной способности простейших ненасыщенных циклических углеводородов имеется мало указаний. Земмлер [1], например, упоминает только мимоходом об оптической активности полученного им «метилпентаметиленилена». Кондаков и Шиндельмейзер [2] недавно получили сильно вращающий метилциклогексен, исходя из описанного Н. Д. Зелинским [3] оптически активного 3-бром-1-метилциклогексана. Несколько лет назад мной также был получен из упомянутого бромида метилциклогексен с большой вращательной способностью $[\alpha]_D = 84°47'$; до сих пор он еще, однако, не был мной описан. Недавно Н. Д. Зелинским и И. А. Целиковым [4] было описано несколько очень активных углеводородов, производных циклогексена.

В качестве исходных продуктов в настоящем исследовании были взяты β-метилкетопентаметилен Земмлера [5] и β-метилкетогексаметилен (метилциклогексанон) Валлаха [6]. Первый кетон был получен сухой перегонкой (небольшими порциями) β-метиладипиновой кислоты с 3 ч. едкой извести; при этих условиях получаются наилучшие выходы. Фракция 140—150° сырого кетона была переведена в бисульфитное соединение; выделенный из последнего 1-метилциклопентанон-3 перегоняется без остатка при 142—143° (729 *мм*). Выход равен 37% от теории. При повторной перегонке установлена т. кип. 142,6° (729 *мм*) или 144,2° (испр.). Остальные константы этого кетона следующие: d_4^{19} 0,9140: n_D^{19} 1,4340; найдено MR_D 27,92: вычислено для $C_6H_{10}O$ MR_D 27,80.

1-Метилциклопентанон-3 обладает очень сильной оптической активностью: мной найдено $\alpha_D = +31°04'$ ($l = 0,25$ *дм*); отсюда $[\alpha]_D = 135,9°$.

Значительная вращательная способность * тем более замечательна, что этот кетон образуется из малоактивной β-метиладипиновой кислоты при высокой температуре. Чрезвычайно интересно в этом отношении сравнение

---

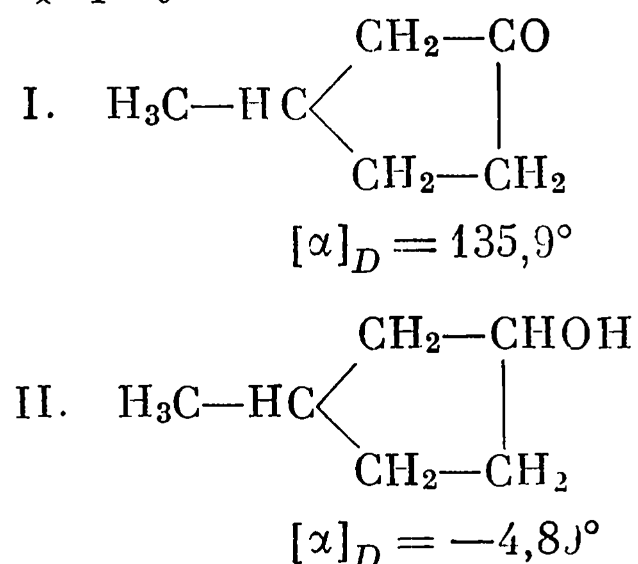
* Температура кипения и удельный вес очень близки к данным В. В. Марковникова [7]. Ср. цитир. выше работу Земмлера [5], стр. 3516 и 3518.

1-метилциклопентанона-3 с соответствующим ему вторичным спиртом, получение которого необходимо для перехода к метилциклопентену.

Чистый 1-метилциклопентанон-3 был восстановлен натрием в водно-эфирном растворе; полученный спирт кипит при 151,5—153°, причем температура довольно долго удерживается при 151,6—151,8° (757 *мм*). Для этой главной фракции были определены константы: d_4^{21} 0,9122; n_D^{21} 1,4467; найдено MR_D 29,27; вычислено для $C_5H_{12}O$ MR_D 29,14. 1-Метилциклопентанол-3 обладает слабым вращением влево: $\alpha_D = -1°7'$ (l = 0,25 *дм*); $[\alpha]_D = -4,89°$. Вещество, кипящее при 151,5—153°, является уже довольно чистым, что следует из анализа:

0,1416 *г* вещ.: 0,3747 *г* CO_2; 0,1522 *г* H_2O
Найдено %: C 72,16; H 11,94
$C_6H_{12}O$. Вычислено %: C 72,00; H 12,00

Таким образом, сильно вращающий вправо кетон образует спирт со слабо выраженным левым вращением. Строение кетона и спирта выражается следующими формулами:



Формула I содержит один асимметрический атом углерода, характер которого обусловливает правое вращение кетона; формула II содержит их два. Тот из них, который вновь появляется в циклопентановом кольце, является в оптическом отношении антиподом первого асимметрического углеродного атома, т. е. вращение 1-метилциклопентанола-3 есть результат противоположной интрамолекулярной компенсации активности обоих асимметрических углеродных атомов.

1-Метилциклопентанол-3 нагревался при 100° с избытком иодистоводородной кислоты (уд. вес 1,96); образовался иодид с т. кип. 78—80° (32 *мм*); 67—68° (15 *мм*) с теоретическим выходом. При стоянии он окрашивается, причем наблюдается частичное выделение иода.

0,4148 *г* вещ.: 0,4554 *г* AgJ
Найдено %: J 59,72
$C_6H_{11}J$. Вычислено %: J 60,47

3-Иод-1-метилциклопентан оптически активен: $\alpha_D = -2°30'$ (l = 0,25 *дм*).

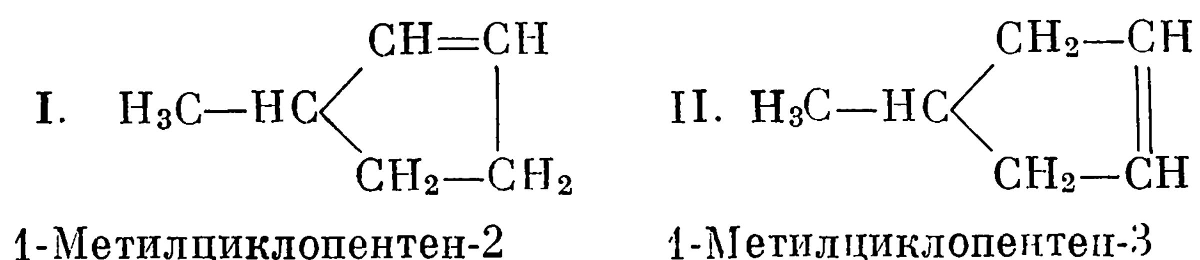
Метилциклопентен C_6H_{10}

11 *г* иодида обрабатывают 7 *г* едкого кали в водно-спиртовом растворе и нагревают в запаянной трубке до 110°. Образующийся углеводород перегоняется с водяным паром; при фракционированной перегонке над натрием он имеет постоянную т. кип. 69° (755 *мм*). Остальные свойства его следующие: d_4^{18} 0,7663; n_D^{18} 1,4222; найдено для C_6H_{10}(F) MR_D 27,22; вычислено MR_D 27,19.

Полученный мной метилциклопентен обнаруживает довольно значительное правое вращение: $\alpha_D = 11°19'$ ($l = 0,25$ *дм*); $[\alpha]_D = 59,07°$.

Отсюда следует, что при превращении 1-метилциклопентанона-3 в ненасыщенный углеводород характер его асимметрического атома углерода в оптическом отношении не испытывает никаких изменений.

Возможно, что 3-иод-1-метилциклопентан при отщеплении иодистого водорода может дать:



1-Метилциклопентен-2 1-Метилциклопентен-3

Поскольку упомянутый метилциклопентен оптически активен, для него следует принять формулу I, так как вторая не содержит асимметрического атома углерода.

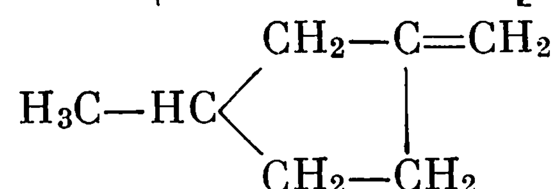
Другими свойствами обладает метилциклопентен, полученный из 1-метилциклопентанола-3 (т. кип. 151,6—151,8° при 757 *мм*) по методу, недавно рекомендованному Н. Д. Зелинским и И. А. Целиковым [8], отщеплением воды действием кристаллической щавелевой кислоты. Этот метилциклопентен кипит при 71,5—72,5° (760 *мм*); d_4^{19} 0,7726; n_D^{19} 1,4272; найдено MR_D 27,25; вычислено для C_6H_{10}(F) MR_D 27,22; $[\alpha]_D = 21,83°$.

Константы этого углеводорода заставляют предположить, что он представляет собой смесь обоих вышеупомянутых форм. Оптическая активность его указывает на содержание изомера I; несколько повышенная температура кипения и другой удельный вес обусловлены присутствием изомера II.

Таким образом, отщепление воды под действием щавелевой кислоты протекает двояким путем.

К оптически активным производным циклопентена относится также недавно описанный мной 1-метилметилен-3-циклопентан C_7H_{12} ($[\alpha]_D = 57,67°$), полученный действием щавелевой кислоты на 1,3-диметилциклопентанол-3. Возможно, что этот углеводород представляет собой смесь нескольких изомеров, среди которых, без сомнения, может быть доказано

присутствие 1-метилметилен-3-циклопентана [9]:



Метилциклогексен C_7H_{12}

Этим же методом я получил несколько метилциклогексенов с различной оптической активностью.

Левовращающий метилциклогексанол [3] был нагрет при 100° с избытком иодистоводородной кислоты (уд. вес 1,96); полученный 3-иод-1-метилциклогексан обладает следующими свойствами: т. кип. 83° (14 *мм*); d_4^{16} 1,5306; $\alpha_D = 1°2'$ ($l = 0,25$ *дм*).

11 *г* 3-иод-1-метилциклогексана смешиваются с водно-спиртовым раствором 10 *г* едкого кали и нагреваются в запаянных трубках сначала до 100°, а затем при 120° в течение нескольких часов. После перегонки с водяным паром углеводород высушивается и дважды перегоняется над натрием; при этом он (3,5 *г*) переходит без остатка при 102,5—103° (750 *мм*) или при 103—103,5° (испр.).

Кондаков (цит. выше), также получивший этот углеводород, не дал анализа его. Точно так же отсутствует анализ оптически неактивного метилциклогексена Кневенагеля. Поэтому я считал нужным подвергнуть мой препарат анализу, чтобы проверить его чистоту.

0,1190 *г* вещ.: 0,3810 *г* CO_2; 0,1347 *г* H_2O
Найдено %: C 87,32; H 12,66
C_7H_{12}. Вычислено %: C 87,39; H 12,61

Константы его следующие: d_4^{27} 0,7937; n_D^{27} 1,4387; найдено MR_D 31,78; вычислено для C_7H_{12}(F) MR_D 31,82; $\alpha_D = 16°10'$ ($l = 0,25$ *дм*); $[\alpha]_D = 81,47°$ *.

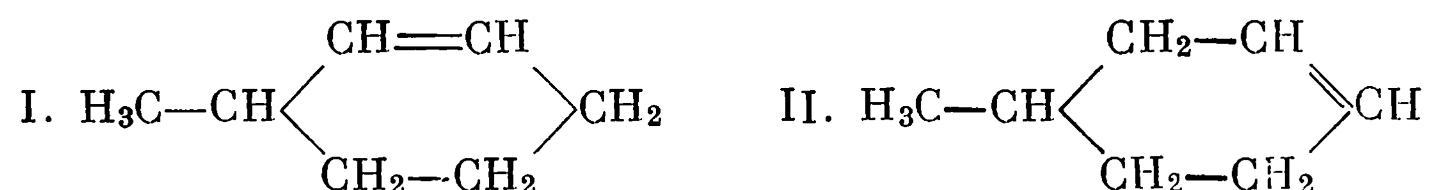
Чтобы испытать устойчивость оптической активности метилциклогексена, я подверг свежеперегнанный препарат почти 8-часовому нагреву в запаянных трубках при 180—190° с раствором углекислого калия. При этом его т. кип. 103° и активность $\alpha_D = 16°12'$ ($l = 0,25$ *дм*) совершенно не изменились. При стоянии даже в хорошо закрытом сосуде углеводород испытывает изменение, вследствие которого он начинает легко реагировать с натрием. Анализ препарата, приготовленного в прошлом году, дал результаты, указывающие на поглощение кислорода:

0,1067 *г* вещ.: 0,3312 *г* CO_2; 0,1178 *г* H_2O
Найдено %: C 84,65 H 12,35
C_7H_{12}. Вычислено %: C 87,39; H 12,61

* Этот углеводород идентичен с углеводородом Кондакова, но обнаруживает несколько более высокую оптическую активность.

При перегонке такого старого препарата метилциклогексена наблюдается высококипящая фракция (180°) с ярко выраженным запахом ненасыщенного спирта.

При окислении 7 *г* углеводорода 3,8 *г* перманганата оптическая активность неокислившегося метилциклогексена не изменяется; этот факт, так же как и большая вращательная способность углеводорода, в достаточной мере указывает на его индивидуальность. Строение метилциклогексена может быть выражено двумя формулами:



Обе формулы содержат по одному асимметрическому атому углерода, и в настоящее время трудно установить, какая из них соответствует метилциклогексену с $[\alpha]_D = 81{,}47°$. Кондаков и Шиндельмейзер (цит. выше) при рассмотрении вышеуказанных формул для обоих метилциклогексенов приходят к ошибочному заключению, что только один метилциклогексен, соответствующий строению I, может быть оптически активным, так как только формула I содержит асимметрический атом углерода. Это совершенно неверно: обе формулы содержат по одному асимметрическому атому углерода, следовательно, оба метилциклогексена могут быть оптически активными.

Более высококипящий метилциклогексен с иными свойствами, однако, оптически тоже активный, получается из 3-иод-1-метилциклогексана (10 *г*) и диметиланилина (12 *г*) при нагревании в течение нескольких часов до 180—190°. Образующийся углеводород при перегонке над натрием полностью переходит при 104—105° (726 *мм*) (105,5—106,5°, испр.): d_4^{20} 0,8020; n_D^{20} 1,4400; найдено MR_D 31,80; вычислено для C_7H_{12}(F) MR_D 31,82; $\alpha_D = 9°41'$ ($l = 0{,}25$ *дм*); $[\alpha]_D = 48{,}29°$.

Оптически неактивную модификацию метилциклогексена недавно синтезировал Кневенагель [10].

Такой же метилциклогексен, однако значительно менее активный, образуется при нагревании до 180° названного выше иодида с водным раствором углекислого калия. Температура кипения его 105,5—106° (испр.); d_4^{21} 0,8008; n_D^{21} 1,4436; $\alpha_D = 6°4'$ ($l = 0{,}25$ *дм*); $[\alpha]_D = 30{,}30°$.

Еще менее активный метилциклогексен ($[\alpha]_D = 17{,}78°$) получается из 1-метилциклогексанола-3 при действии щавелевой кислоты [11].

Ряд оптически активных углеводородов недавно был значительно дополнен Зелинским и Целиковым [11] производными циклогексена. Они получили:

1,3-Диметилциклогексен C_8H_{14}	$[\alpha]_D = 95°$
1-Метил-3-этилциклогексен C_9H_{16}	$[\alpha]_D = 56{,}8°$
1,3-Диметил-4-изопропилциклогексен $C_{11}H_{20}$ . .	$[\alpha]_D = 88{,}53°$

Ментен с большой вращательной способностью ($[\alpha]_D$ около 115,5°) несколько времени назад был получен Л. Чугаевым [12].

Большое число описанных здесь ненасыщенных углеводородов отличается очень большой вращательной способностью; резко бросается в глаза связь между появлением двойной связи и повышением оптической активности этих углеводородов. Состояние напряжения, значительно повышенного у ненасыщенных молекул циклического строения, выражается в случае активных форм в повышении вращательной способности. В подтверждение правильности этого вывода я докажу в следующем за этим сообщении, насколько оптическая активность циклических углеводородов понижается при переходе их в насыщенные формы. Проведение исследований в этом направлении обещает дать теоретически интересные результаты.

25 июня 1902 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Semmler. Ber., **26**, 774, 1893.
2. И. Кондаков. J. Schindelmeiser. J. Pr. Ch. [2], **61**, 485, 1900.
3. Н. Д. Зелинский. Ber., **30**, 1534, 1897.
4. Н. Д. Зелинский, И. А. Целиков. Ber., **34**, 3255, 1901.
5. F. W. Semmler. Ber., **25**, 3517, 1892.
6. O. Wallach. Lieb. Ann., **289**, 338, 1896.
7. В. В. Марковников. ЖРХО, **31**, 224, 1899.
8. Н. Д. Зелинский, И. А. Целиков. Ber., **34**, 3249, 1901.
9. Н. Д. Зелинский. Ber., **34**, 3951, 1901[50].
10. E. Knoevenagel. Lieb. Ann., **297**, 158, 1897.
11. Н. Д. Зелинский, И. А. Целиков. ЖРХО, **33**, 655, 1901[51].
12. Л. А. Чугаев. Ber., **32**, 3332, 1899.

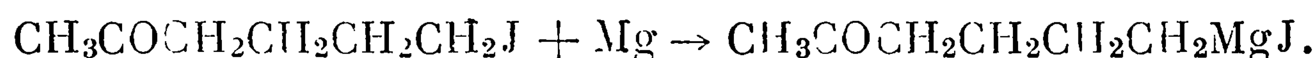
О ЗАМЫКАНИИ КОЛЕЦ С ПОМОЩЬЮ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА

Совместно с А. Э. МОЗЕР

Ber., 35, 2684—2686, 1902 [52]

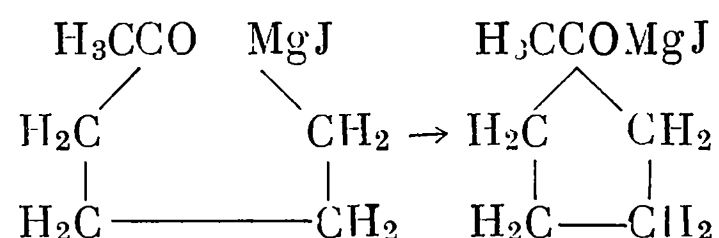
Из Лаборатории органической химии Московского университета

Принимая во внимание большую реакционную способность магнийорганических соединений, следовало ожидать возможности такой реакции:

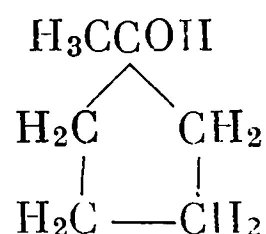


$$CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2J + Mg \rightarrow CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2MgJ.$$

Образующееся металлоорганическое соединение (иодмагнийацетобутил) содержит одновременно также кетогруппу, которая находится в благоприятном в стереохимическом отношении положении (1,5) к углеродному атому, связанному с магнием. Вследствие этого мы вправе были предположить, что это соединение будет склонно к образованию кольца путем перегруппировки:



Этот теоретически ожидаемый продукт должен под действием воды привести к образованию 1-метилциклопентанола-1



В настоящей работе нам удалось провести эту реакцию с положительным результатом. Следует отметить, что проведенный нами опыт с соответствующим цинкорганическим соединением не дал положительного результата. Только при действии магния на иодистый ацетобутил нам удалось достигнуть намеченной цели.

Ацетобутиловый спирт был приготовлен по методу Липпа [1]; при этом мы нашли, что наиболее целесообразно проводить реакцию с 1 молем бромистого триметилена и 2 молями ацетоуксусного эфира. Для удаления возможных ненасыщенных соединений дистиллят взбалтывают с разбавленным раствором перманганата до появления красного окрашивания и снова перегоняют с водяным паром. Продукт реакции извлекается эфиром, вы-

сушивается и после удаления растворителя подвергается фракционированной перегонке, причем вся масса (5 *г*) переходит при 135° (739 *мм*).

0,1831 *г* вещ.: 0,4830 *г* CO_2; 0,1996 *г* H_2O
Найдено %: C 71,90; H 12,16
$C_6H_{12}O$. Вычислено %: C 71,91; H 12,11

Уд. вес d_4^{23} 0,9044; показатель преломления $n_D^{23,5}$ 1,4429; найдено MR_D 29,32; вычислено для $C_6H_{12}O$ MR_D 29,14. Полученный третичный спирт при охлаждении водой тотчас же застывает; при этом он кристаллизуется в виде красивых игл. Он обладает довольно приятным, освежающим грибным запахом и без сомнения идентичен с 1-метилциклопентанолом-1, полученным недавно Н. Д. Зелинским и С. С. Наметкиным [2] другим путем.

Так как цель этой работы была достигнута в желательном направлении, мы ставим теперь перед собой задачу — выяснить вопрос, насколько наша реакция замыкания кольца имеет общее значение, т. е. может ли она быть применима и к другим кольцам.

* * *

Интересно было перевести описанный спирт в соответствующий углеводород, метилпентаметилен. С этой целью 3,5 *г* нашего синтетического 1-метилциклопентанола-1 было обработано (в течение 10 мин.) при комнатной температуре четырехкратным объемом иодистоводородной кислоты. Полученный иодид (5 *г*) мы растворили в избытке ледяной уксусной кислоты, насыщенной иодистым водородом, и в раствор для восстановления постепенно при охлаждении внесли 5 *г* цинковой пыли. После того как полученный углеводород был отогнан с водяным паром, его обработали конц. серной кислотой и перманганатом, высушили и разогнали. Образовавшийся углеводород (1,8 *г*) переходит полностью при 71° (743 *мм*). Другие константы его следующие: $d_4^{19,5}$ 0,7488; $n_D^{19,5}$ 1,4096.

Эти свойства полностью совпадают с константами метилпентаметилена, который несколько лет назад был получен одним из нас [3] в больших количествах и в довольно чистом состоянии из β-метилкетопентаметилена Земмлера. Его константы следующие: т. кип. 72—722° (испр.); d_4^{21} 0,7474; n_D^{21} 1,4088; найдено MR_D 27,76; вычислено для C_6H_{12} * MR_D 27,62.

Таким образом, оба препарата являются полностью идентичными.

4 июля 1902 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lipp. Ber., 18, 3280, 1885; Lieb. Ann., 289, 182, 1896.
2. Н. Д. Зелинский, С. С. Наметкин. Ber., **35**, 2683, 1902[53].
3. Н. Д. Зелинский. Ber., **30**, 390, 1897[54]; В. В. Марковников. Lieb. Ann., **307**, 336, 1899.

* Ср. с прежними указаниями Н. Д. Зелинского и В. В. Марковникова о метилпентаметилене того же происхождения [3].

ОБ ОПТИЧЕСКИ ДЕЯТЕЛЬНЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ (АКТИВНЫЕ НАФТЕНЫ)

Ber., **35**, 2677—2682, 1902 [55]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Оптическая активность углеводородов заслуживает особенного внимания вследствие простого состава этих соединений.

Среди небольшого числа представителей оптически активных углеводородов общей формулы C_nH_{2n+2} известны только те, которые получили из активного иодистого амила Вельт, Юст, Гюйе и Амараль.

В недавно опубликованной работе [1] я описал ряд оптически активных ненасыщенных циклических углеводородов, простейших производных циклопентена и циклогексена, причем явственно обнаружилась связь между величиной вращения, с одной стороны, и присутствием двойной связи, с другой.

Что касается простых насыщенных циклических углеводородов общей формулы C_nH_{2n}, то до сих пор не был известен ни один оптически активный представитель этого ряда.

Указав на способность к существованию таких углеводородов, я опишу в данной работе некоторые из них.

Оптически активный 1,3-диметилциклопентан C_7H_{14} был приготовлен [2] из недавно описанного мной правовращающего 1,3-диметилциклопентанола-3. Этот спирт был переведен в соответствующий иодид с помощью избытка иодистоводородной кислоты (уд. вес 1,96) при нормальной температуре. 1,3-Диметил-3-иодциклопентан обнаружил левое вращение: $\alpha_D = -2°39'$ ($l = 0,25$ *дм*)

Чтобы избежать при восстановлении отщепления элементов иодистого водорода, 11 *г* иодида было растворено в пятикратном объеме ледяной уксусной кислоты, насыщенной при 0° иодистым водородом: затем при охлаждении колбы постепенно вносилось 10 *г* цинковой пыли. Углеводород далее был отогнан с водяным паром и промыт серной кислотой, затем щелочным раствором перманганата для удаления следов ненасыщенных углеводородов. Высушенный хлористым кальцием углеводород (3,5 *г*) перегоняется без остатка при 90,5—91° (755 *мм*).

Концентрированная азотная кислота сильно действует на этот углеводород.

0,1220 *г* вещ.: 0,3834 *г* CO_2; 0,1580 *г* H_2O

Найдено %: C 85,77; H 14,48

C_7H_{14}. Вычислено %: C 85,59; H 14,41

d_4^{18} 0,7497; n_D^{18} 1,4110; найдено MR_D * 32,46; вычислено для C_7H_{14} MR_D 32,22; $\alpha_D = 0°20'$ ($l = 0{,}25$ *дм*); $[\alpha]_D = 1{,}78°$.

Оптически активный 1,3-диметилциклопентан обладает той же структурой, что и полученный несколько лет назад Н. Зелинским и М. Рудским [3] синтетический 1,3-диметилпентаметилен. Чтобы уточнить константы неактивного диметилпентаметилена, я повторил синтез его, исходя из несколько бо́льших количеств диметиладипиновой кислоты. Восстановление соответствующего иодида было проведено при комнатной температуре в присутствии цинк-палладия [4]. Фракция 90—93° полученного углеводорода при последовательной обработке серной кислотой и перманганатом дает 1,3-диметилпентаметилен, главная часть которого кипит при 90,5—91° (851 *мм*) или 91—91,5° (испр.)

0,1743 *г* вещ.: 0,5479 *г* CO_2; 0,2243 *г* H_2O
Найдено %: C 85,73; H 14,29
C_7H_{14}. Вычислено %: C 85,72; H 14,28

d_4^{24} 0,7410; n_D^{24} 1,4066; найдено MR_D 32,45; вычислено для C_7H_{14} MR_D 32,22.

Отсюда следует, что за исключением оптической активности все остальные константы обоих диметилпентаметиленов совпадают.

Оптически активный 1-метил-3-этилциклопентан C_8H_{16} был получен из 1-метил-3-этилциклопентанола-3 [5]. Последний был переведен в иодид с помощью иодистоводородной кислоты (уд. вес 1,96) при нормальной температуре; образовавшийся 1-метил-3-этил-3-иодциклопентан был восстановлен с помощью цинковой пыли и ледяной уксусной кислоты, насыщенной иодистым водородом. После обработки конц. серной кислотой и затем перманганатом углеводород при фракционированной перегонке над натрием переходит полностью при 120,5—121° (756 *мм*):

0,1263 *г* вещ.: 0,3979 *г* CO_2; 0,1641 *г* H_2O
Найдено %: C 85,91; H 14,43
C_8H_{16}. Вычислено %: C 85,72; H 14,28

d_4^{16} 0,7669; n_D^{16} 1,4214; отсюда MR_D 37,06; вычислено для C_8H_{16} MR_D 36,82; $\alpha_D = 0°50'$ ($l = 0{,}25$ *дм*); $(\alpha)_D = 4{,}34°$. С концентрированной азотной кислотой 1-метил-3-этилциклопентан реагирует очень легко.

Оптически активный 1,3-диметилциклогексан C_8H_{16}. Исходным материалом служил недавно полученный мной 1,3-диметилциклогексанол-3 [6]. Более подробное исследование показало, что при тщательной фракционировке этот спирт разделяется на две части с т. кип. 66—68° и 68—69° (14 *мм*). Первая фракция при охлаждении остается жидкой, вторая затвердевает в кристаллическую массу. Будучи перекристаллизованы из горячего петролейного эфира, кристаллы эти выпадают в виде пучков

* Здесь, как и в предыдущих работах, вычисление молекулярной рефракции основано на формуле Лоренца — Лорентца.

красивых, чрезвычайно мягких игл с т. пл. 71—72°. Спирт этот обладает очень приятным, освежающим запахом и легко улетучивается даже при обычной температуре.

0,0957 *г* вещ.: 0,2641 *г* CO_2; 0,1080 *г* H_2O
Найдено %: C 75,26; H 12,54
$C_8H_{16}O$. Вычислено %: C 75,00; H 12,50

Кристаллический 1,3-диметилциклогексанол-3 стереоизомерен с ранее мной описанным жидким спиртом (см. выше). Подобно последнему он оптически активен. Раствор его в петролейном эфире имеет $[\alpha]_D = 7°15'$.

1,3-Диметил-3-иодциклогексан, полученный обычным путем из этого спирта, кипит без разложения при 83,5—84,5° (6 *мм*).

0,2874 *г* вещ.: 0,2827 *г* AgJ
Найдено %: J 53,15
$C_8H_{15}J$. Вычислено %: J 53,28

$\alpha_D = 3°3'$ ($l = 0{,}25$ *дм*).

Восстановленный в описанных выше условиях иодид образует углеводород, имеющий после обработки серной и азотной кислотами и перманганатом т. кип. 119,5—120° (739 *мм*).

0,1199 *г* вещ.: 0,3775 *г* CO_2; 0,1548 *г* H_2O
Найдено %: C 85,86; H 14,44
C_8H_{16}. Вычислено %: C 85,59; H 14,41

Его константы следующие: d_4^{26} 0,7661; n_D^{26} 1,4128; найдено MR_D 37,13; вычислено для C_8H_{16} MR_D 36,82.

1,3-Диметилциклогексан обладает небольшим правым вращением: $\alpha_D = 0°8$ ($l = 0{,}25$ *дм*). В отношении структуры он идентичен с первым мною синтетически полученным [7] нафтеном (1,3-диметилгексаметиленом). Оптически активный 1-метил-3-этилциклогексан C_9H_{18} был получен из правовращающего 1-метил-3-этилциклогексанола-3 [8] (при восстановлении его бромида или иодида).

1-Метил-3-этил-3-бромциклогексан имеет следующие свойства: т. кип. 90—92° (20 *мм*); d_4^{16} 1,1828; $\alpha_D = 1°2'$ ($l = 0{,}25$ *дм*).

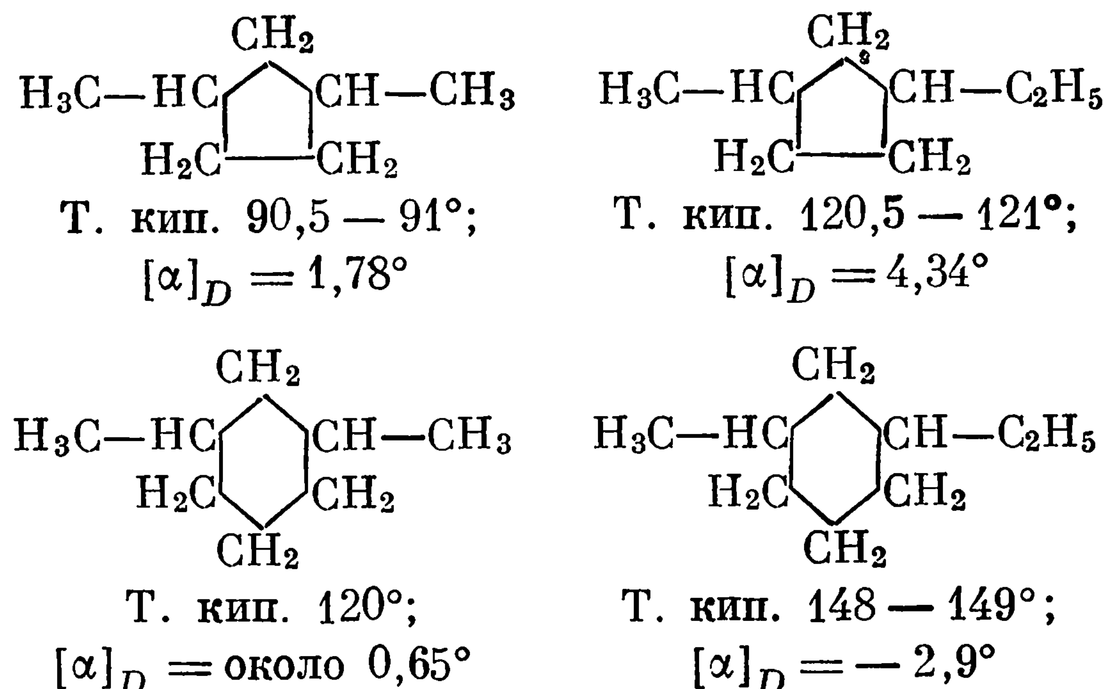
При переходе к углеводороду выгоднее исходить из соответствующего иодида. Сырой иодид, получающийся при обработке на холоду 1-метил-3-этилциклогексанола-3 иодистоводородной кислотой (уд. вес. 1,96), был восстановлен в вышеуказанных условиях. После отгонки с водяным паром и последовательной обработки конц. серной кислотой и перманганатом получают 6 *г* углеводорода (из 17 *г* иодида), перегоняющегося без остатка при 147—148° (743 *мм*), соотв. 148—149° (испр.).

0,1308 *г* вещ.: 0,4106 *г* CO_2; 0,1680 *г* H_2O
Найдено %: C 85,61; H 14,27
C_9H_{18}. Вычислено %: C 85,72; H 14,28

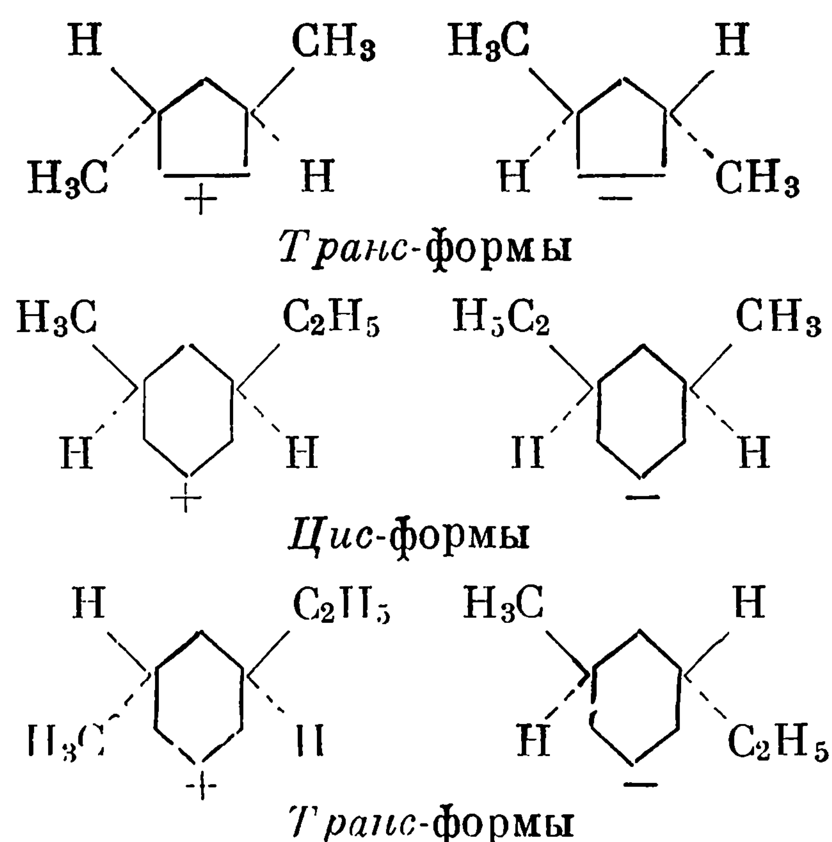
d_4^{17} 0,7896; n_D^{17} 1,4353; найдено MR_D 41,66; вычислено для C_9H_{18} MR_D 41,43; $\alpha_D = -0°34'$ ($l = 0,25$ *дм*); $[\alpha]_D = -2,9°$.

Отсюда следует, что оптическая активность по абсолютной величине возрастает с одновременным изменением знака вращения при замене метильной группы на этильную, т. е. с переходом от 1,3-диметил- к 1-метил-3-этилциклогексану.

Описанные здесь углеводороды должны иметь следующую структуру:



Если указанные выше формулы построить стереохимически, то можно увидеть, что для 1,3-диметилциклопентана и 1,3-диметилциклогексана оптически активными могут быть только те формы, в которых обе метильные группы находятся в *транс*-положении; только при этом условии возможно образование оптических антиподов. Что касается 1-метил-3-этилциклопентана и 1-метил-3-этил-циклогексана, то в этих случаях и для *цис*-форм возможна зеркальная изомерия. Эти соотношения могут быть выражены следующим образом:



В этих формах асимметрия обоих углеродных атомов обусловливается друг другом. Они «относительно асимметричны» в том смысле, как это впервые было указано Байером [9] для гексагидротерефталевой кислоты. Лишь приведенные мной относительно асимметрические формы оптически активны.

В заключение этого сообщения я хочу обратить внимание на то, насколько вращательная способность циклических углеводородов уменьшается при переходе от ненасыщенных форм к насыщенным. Отсюда видно, что большое влияние на активность этих веществ оказывают этиленовые связи, что мной отмечалось в последней работе.

В скором времени мной будет опубликована работа по поводу оптически активных терпенов, которые уже получены, а также высших замещенных ментанов, из числа которых один представитель (этилментан, полученный Н. Курсановым [10] из активного хлористого ментила) уже известен.

Приношу благодарность И. Гутту за помощь при проведении некоторых анализов *.

4 июня 1902 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 35, 2488, 1902 [56].
2. Н. Д. Зелинский. Ber., 34, 3950, 1901 [57].
3. Н. Д. Зелинский, М. Рудский. Ber, 29, 405, 1896 [58].
4. Н. Д. Зелинский. Ber., 31, 3203, 1898 [59].
5. Н. Д. Зелинский. Ber., 34, 3952, 1901 [60].
6. Н. Д. Зелинский Ber., 34, 2880, 1901 [61].
7. Н. Д. Зелинский. Ber., 28, 781, 1895 [62].
8. Н. Д. Зелинский. Ber., 34, 2881, 1901 [63].
9. A. Baeyer. Lieb. Ann., 245, 130, 1885.
10. Н. Курсанов. ЖРХО, 33, 302, 1901.

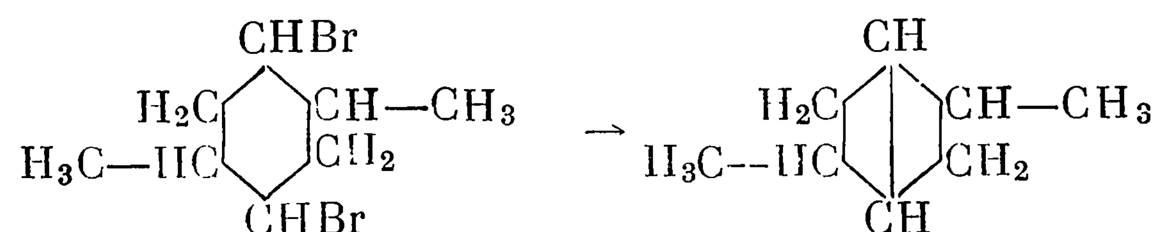
* При вычислении результатов анализов, проведенных в текущем году, был положен в основу атомный вес H=1,01.

О БИЦИКЛОГЕКСАНЕ [64]

Совместно с С. С. НАМЕТКИНЫМ

ЖРХО, **35**, 1006—1008, 1903

Некоторое время назад одним из нас (Зелинский) получен был, исходя из дибромида диметилхинита, действием на последний цинковой пылью в присутствии 80%-ного спирта (в условиях, ведущих к переходу от бромистого триметилена к триметилену по реакции Густавсона), углеводород состава C_8H_{14}, которому необходимо было придать строение



Температура кипения углеводорода 116—117° (753 *мм*); d_4^{17} 0,7732, n_D^{17} 1,4326. Найдено MR_D 36,93; вычисленная для C_8H_{14}, не заключающего двойной связи, MR_D должна быть равной 34,72. Инкремент молекулярной рефракции в данном углеводороде составляет таким образом 2,21, что значительно превышает обычный инкремент этиленовой связи. Так как не было оснований принять в полученном углеводороде существования двойной связи (непредельные углеводороды кипят выше отвечающих им предельных и удельный вес у них также намного выше, нежели у предельных форм *), то необходимо было сделать вывод, что реакция цинковой пыли на дибромид протекала нормально — в сторону замыкания тетраметиленового кольца, и полученный углеводород имеет, следовательно, бициклическое строение. Далее возникал вопрос и о том, что бициклическое строение в некоторых случаях может вызвать усиленный инкремент рефракции, превышающий даже таковой для этиленной связи. Это наблюдение для своего подтверждения ставило на очередь вопрос об изыскании подобных углеводородов, по возможности простейшего состава, которые, не заключая двойных связей, представляли бы бициклические формы определенного характера.

Мы остановились поэтому на попытке синтеза *бициклогексана*, в котором пара-углеродные атомы соединены были бы простой связью.

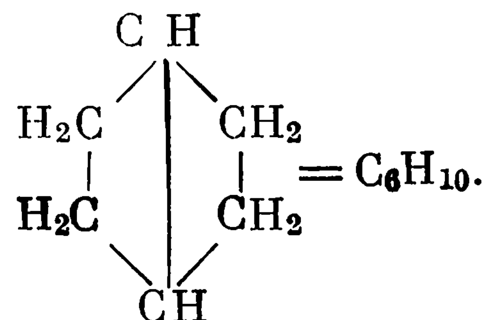
Исходным материалом служил нам дибромид хинита; для отщепления брома мы обратились вначале к цинковой пыли и водному алкоголю, но эта реакция для дибромида хинита протекает довольно сложно, хотя и ведет к образованию углеводорода; о ней сообщим несколько позже.

---

* О свойствах *п*-диметилгексаметилена см. Н. Д. Зелинский, С. Н. Наумов. ЖРХО, 30, отд. 2, 207, 1898; Ber., **31**, 3708, 1898 [65].

После многочисленных опытов мы остановились на реакции натрия с упомянутым дибромидом. Дибромид хинита был нагрет в запаянной трубке с небольшим избытком натрия. Реакция пошла только при 150—160°. Образовавшийся углеводород был отогнан, и почти весь перешел при 75—80°. Погон этот нагревался затем еще раз с натрием в запаянной трубке для удаления следов галоида и после этого подвергнут фракционировке, причем выделена была исключительно часть с т. кип. 76—78° (774 *мм*); вышекипящего продукта не было. Удельный вес углеводорода $d_4^{24,5}$ 0,7719; $n_D^{24,5}$ 1,4303; найдено MR_D 26,49, вычислено для C_6H_{10} MR_D 25,52. Инкремент молекулярной рефракции равен 1,97. Состав нашего углеводорода — C_6H_{10} — точно установлен анализами.

Так как синтезированный нами углеводород не может быть тетрагидробензолом *; так как далее этот углеводород не может представлять эквимолекулярной смеси дигидробензола и гексаметилена, ибо чувствительная реакция Байера на дигидробензол отсутствует для нашего углеводорода, образование же гексаметилена мало вероятно в условиях нашей реакции, то по строению своему он должен быть *бицикло-(0,2,2)-гексаном* **



Пара-связь, вызывающая образование в гексаметилене тетраметиленового кольца, обусловливает известное напряжение в молекуле углеводорода, которое и сказывается в повышенном лучепреломлении, превышающем даже тот инкремент, какой известен для этиленовых углеводородов.

Химические свойства бициклогексана, его отношение к окислению и к реакциям прямого присоединения в настоящее время нами изучаются.

* См. о свойствах тетрагидробензола: A. Baeyer. Lieb. Ann., **278**, 107, 1894; Н. Д. Зелинский, И. А. Целиков. Ber., 34, 3252, 1901.

** Номенклатура Байера для бициклических углеводородов.

О СИНТЕТИЧЕСКОМ ЭТИЛПЕНТАМЕТИЛЕНЕ

Совместно с И. ПАППЕ

Протокол заседания Отделения химии РФХО 12 мая 1905 г.

ЖРХО, 37, 625—26, 1905

Исходным веществом служил нам циклопентанон (адипинкетон Вислиценуса), который был введен в реакцию с магнийиодэтилом. Третичный спирт 1-этилциклопентанол-1 перегоняется при 150—152° (750 *мм*) и его уд. вес. d_4^{20} 0,9243.

Спирт этот был превращен в иодид обработкой при обыкновенной температуре иодистоводородной кислотой (уд. вес 1,96); иодид по растворении в избытке насыщенной иодистым водородом уксусной кислоты восстановлен цинковой пылью. В этих условиях получен в хороших выходах углеводород, который для удаления следов непредельных соединений обрабатывался серной кислотой, а после — перманганатом. Будучи перегнан над натрием, он весь перешел при 102—102,5° (730 *мм*). Температура кипения этилпентаметилена 103—103,5° (испр.); остальные константы: d_4^{20} 0,7642; d_4^{18} 0,7658; n_D^{18} 1,4188; найдено MR_D 32,30; вычислено для C_7H_{14} MR_D 32,20. Анализ углеводорода вполне удовлетворительный *.

Весьма интересно отношение этилпентаметилена к брому в присутствии бромистого алюминия; в очень хороших выходах образуется кристаллический бромид, выпадающий из бензола тоненькими иглами с т. пл. 287—288°. Он идентичен с пентабромтолуолом; последний для сравнения был приготовлен из толуола и дал ту же т. пл. 287—288° (проверенный термометр). При данной реакции, следовательно, мы видим изомеризацию этилпентаметиленового цикла в цикл метилгексаметилена, ароматическим производным которого является пентабромтолуол.

---

* Вообще все соединения, о которых идет речь, были анализированы.

ДАННЫЕ ПО ИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ C_nH_{2n-2}

Совместно с И. Ф. ГУТТ

ЖРХО, 38, 1289—1291, 1906

Изомеризация в ряду метилциклогексенов

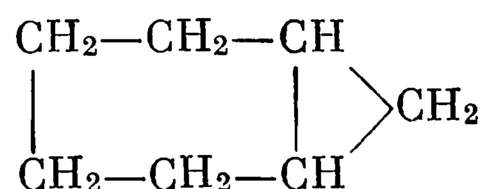
В дополнение к тому, что было нами сообщено в сентябрьском протоколе, как краткое извлечение опытных данных, добытых нами по вопросу об изомеризации метиленциклогексана и отношении его к углеводороду с т. кип. 102,8—103° (испр.), образующемуся действием едкой щелочи на иодид циклогексилкарбинола, приводим новые данные, определяющие химическую природу последнего углеводорода. Во-первых, он не изомеризуется при нагревании в запаянной трубке до 300°, как это имеет место, по нашим наблюдениям *, для углеводорода, получающегося из циклогексенуксусной кислоты, что определяет стойкость его сравнительно с настоящим метиленциклогексаном (т. кип. 105—106,5°, испр.), и во-вторых, упомянутый выше углеводород нам удалось изомеризовать, переходя через его дибромид, в метиленциклогексан. Мы должны подчеркнуть, что реакция присоединения брома к углеводороду с т. кип. 102,8—103° протекает совсем не так, как это обычно имеет место для непредельных углеводородов, заведомо заключающих этиленную связь. Наряду с дибромидом ** с т. кип. 105—107° (14 *мм*) и d_0^0 1,7140 получается в количествах не незначительных и монобромид состава $C_7H_{13}Br$ с т. кип. 85—86° (50 *мм*) и d_4^{20} 1,2654. Действуя на раствор дибромида в абсолютном спирте цинковой пылью, мы перешли этой простой и гладко протекающей реакцией не к исходному углеводороду, но к продукту его изомеризации с т. кип. 105,5—106,5° (испр.) и d_4^{20} 0,8038, т. е. данный углеводород обладает константами, совершенно совпадающими с метиленциклогексаном (т. кип. 105—106,5°, испр., и d_4^{20} 0,8043) из циклогексенуксусной кислоты даже внешними своими признаками, например, запахом, напоминающим предельные циклические углеводороды, резко отличается от исходного углеводорода, имеющего запах слегка ароматический. Таким образом, дибромид Фаворского и Боргмана не есть продукт прямого присоединения брома к углеводороду с т. кип. 102,8—103°, а продукт более глу-

---

* Протокол за сентябрь текущего года. ЖРХО, 38, 1062, 1906.

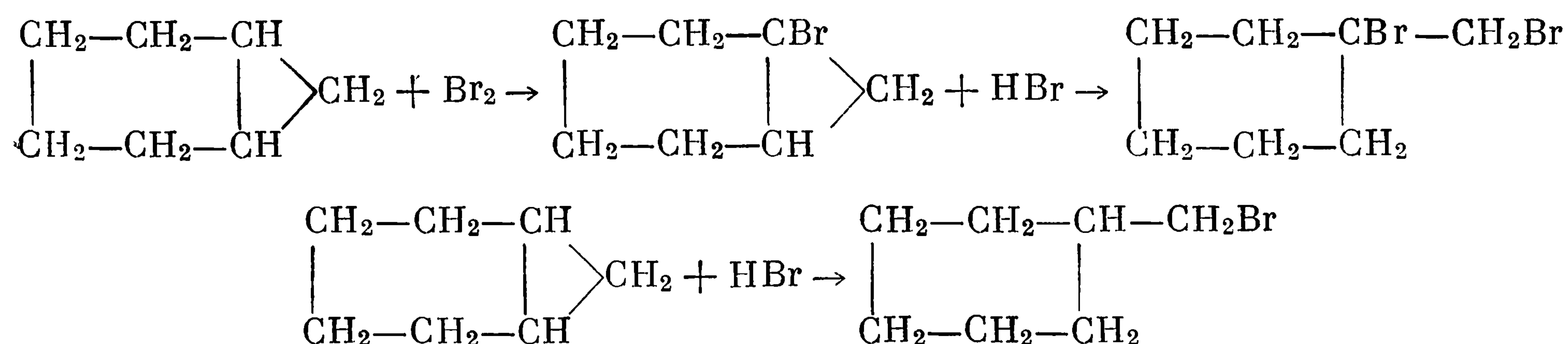
** Дибромид этот был в руках А. Е. Фаворского и студента Боргмана, как это видно из заметки в мартовском протоколе по поводу нашего сообщения; см. ЖРХО, 38, 477, 1906.

бокой изомеризации, и сделанное нами предположение о бициклическом характере этого углеводорода * оправдывается химическим его отношением. Мы придали ему строение



Бицикло-(0, 1, 4)-гептан

Такая бициклическая природа этого углеводорода вполне определяет его отношение к брому и превращение с размыканием триметиленового кольца в первично-третичный дибромид, от которого мы перешли к метиленциклогексану. При таком взгляде на строение нашего углеводорода вполне объясняется образование при действии брома параллельно с дибромидом и монобромида. Механизм реакции таков:



Что касается монобромида, то он может быть и вторичным; достоверных данных об этом у нас пока не имеется. Бициклический характер данного углеводорода вполне объясняет и превращение его под влиянием нагревания с иодистоводородным хинолином в 1-метилциклогексен-1 ** и окисление его перманганатом в первично-третичный гликоль.

Дальнейшее изучение циклических непредельных углеводородов в указанном направлении продолжается.

29 октября 1906 г.

---

* Протокол за сентябрь сего года. ЖРХО, 38, 1062, 1906.

** См. в майском протоколе (ЖРХО, 38, 912, 1906) сообщение А. Е. Фаворского об изомеризации его «метиленциклогексана» в 1-метилциклогексен-1 под влиянием иодистоводородного хинолина.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПОЛУЧЕНИИ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

ЖРХО, 38, 472—473, 1906

В дополнение к тому, что сообщено было мною о получении адипиновой кислоты окислением азотной кислотой циклогексанола [1], привожу теперь данные, указывающие, что при приготовлении больших количеств адипиновой кислоты удобнее циклогексанол окислять перманганатом при обыкновенной температуре. Выходы можно считать превосходными: каждые 100 *г* спирта дают 135—140 *г*, вместо 146 *г* теоретических, чистой адипиновой кислоты с т. пл. 153°. Таким образом, мною были окислены многие сотни граммов циклогексанола, и всегда получалась кислота в очень хороших выходах, что облегчало мне работу с пентаметиленовыми производными, для которых адипиновая кислота является, как известно, прекрасным исходным материалом.

9 февраля 1906 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, 35, 1282, 1903[66].

О ЦИКЛОПЕНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЕ И ХЛОРЦИКЛОПЕНТАНЕ

Ber., 41, 2627—2628, 1908 [67]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Наши сведения о циклопентанкарбоновой кислоте весьма ограничены. Вислиценус и Гертнер [1] за недостаточностью вещества смогли исследовать ее лишь неполно. Из свойств ее они дают только т. кип. 214—215° и разбирают некоторые соли. Я получил циклопентанкарбоновую кислоту из хлорциклопентана с помощью магнийорганического соединения и угольной кислоты. Неизвестный до настоящего времени хлорциклопентан был получен мною из синтетического циклопентанола Вислиценуса [2] действием насыщенной соляной кислоты при 110°. Он кипит при 114,5—115° (испр.); d_4^{20} 1,0051; n_D^{20} 1,4510; найдено MR_D 27,96; вычислено для C_5H_9Cl MR_D 27,96.

В последнее время при получении этого хлорида я исходил также из продажного циклопентанона (фирмы Dr. Bender и Dr. Hobein в Мюнхене); оказалось, что, будучи очищен через бисульфитное соединение, он содержит около 60% циклопентанона с т. кип. 130—132°. Главная фракция (130—131°) имеет значительно более высокий удельный вес (d_4^{20} 0,9478), чем соответствующий синтетический препарат. Тем не менее однократно очищенный продажный циклопентанон можно считать подходящим материалом, содержащим в виде примеси лишь небольшие количества высших и более легких продуктов со свойствами кетонов. Алкоголь, полученный восстановлением этого кетона, кипел при 140,5—141° (испр.) и имел d_4^{20} 0,9441 и n_D^{20} 1,4521, а приготовленный из него вышеупомянутым путем хлорид обладал т. кип. 114,5—115,5° (испр.) и d_4^{20} 1,0053.

Эти данные почти точно соответствуют таковым для синтетического препарата.

Циклопентанкарбоновая кислота

21 *г* (0,2 моля) хлорциклопентана было взято в реакцию с магнием и углекислотой в обычных условиях; в результате было получено 12,5 *г* совершенно чистой кислоты, которая кипела при 104° (11 *мм*), а под обыкновенным давлением при 215,5—216° (испр.); d_4^{20} 1,0510; n_D^{18} 1,4534; найдено MR_D 29,35; вычислено для $C_6H_{10}O_2$ MR_D 29,32. Обращают на себя внимание высокие удельные веса хлорциклопентана и циклопентанкарбоновой кислоты; они выше таковых хлорциклогексана и гексагидробензойной кислоты [3].

Для характеристики циклопентанкарбоновой кислоты последовательным действием треххлористого фосфора и аммиака был получен амид, который, после двукратной перекристаллизации из водного метилового спирта, плавился при 179° (испр.) и представлял собой довольно большие, похожие на слюду пластинки.

14 июля 1908 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Wislicenus, C. Gärtner. Lieb. Ann., **275**, 337, 340, 1893.
2. J. Wislicenus, V. Hentschel. Lieb. Ann., **275**, 322, 1893.
3. Н. Д. Зелинский. Ber., **35**, 2689, 1902; И. Ф. Гутт. Ber., **40**, 2067, 1907.

БРОМИСТЫЙ ТРИМЕТИЛЕН В ЕГО ОТНОШЕНИИ К ЦИНКОВОЙ ПЫЛИ И УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Совместно с Н. ШЛЕЗИНГЕР

ЖРХО, **40**, 1018—22, 1908

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Как известно, одним из методов определения относительного положения двух атомов брома в органических соединениях является восстановление данного дибромида цинковой пылью и ледяной уксусной кислотой, причем два атома брома, находящиеся в положении α, β, просто отщепляются, а находящиеся в ином положении, например α, γ, замещаются на водород (правило Байера, примененное им при изучении гидрофталевых кислот) [1]. Между тем, с одной стороны, ледяная уксусная кислота не действует почти вовсе на цинковую пыль, и потому механизм реакции восстановления в указанных Байером условиях представляется весьма мало понятным для случая двух атомов брома, находящихся в положении ином, нежели α, β, а с другой стороны, самое правило Байера опирается на сравнительно небольшое число наблюдений.

Желая выяснить механизм реакции, мы выбрали для начала два простейших примера: этилен- и триметиленбромид. Оказалось, что этиленбромид вполне подчиняется правилу Байера, между тем как триметиленбромид с цинковой пылью и ледяной уксусной кислотой не реагирует вовсе ни на холоду, ни при нагревании на водяной бане, а с водной уксусной кислотой (50%) дает, вопреки правилу Байера, не пропан, но триметилен. Сверх того, мы нашли, что восстановление триметиленбромида в триметилен во всяком случае не сводится к простому отщеплению брома цинком или водородом в момент выделения, ибо триметиленбромид остается без изменения при обработке его цинковой пылью и смесью ледяной уксусной кислоты с дымящей хлористо- или бромистоводородной кислотой, хотя при этом и образуются большие количества водорода. Некоторые соображения о возможном ходе реакции даны нами в конце статьи.

Давно известно, что кислоты при отсутствии воды вовсе не обнаруживают своего кислотного характера: так, например, Пелуз [2] указывает, что синий цвет раствора лакмуса не изменяется ни кипящим раствором виноградной или винной кислоты в абсолютном спирте, ни ледяной уксусной кислотой; равным образом последняя не действует на мелкий порошок углекислого кальция ни в барометрической пустоте, ни при давлении в 10 *атм*. Мы убедились в том, что ледяная уксусная кислота почти не действует на цинковую пыль, но даже и в случае водной 50%-ной кислоты реакция идет чрезвычайно медленно. Так, например, 100 *г* водной 50%-ной уксусной кислоты и 5 *г* цинковой пыли при комнатной темпера-

туре выделили всего только 96,6 *мл* водорода за 17 час., при нагревании на кипящей водяной бане за 5 мин. — 8,2 *мл*.

После этих предварительных опытов мы перешли к изучению отношения ледяной уксусной кислоты и цинковой пыли к дибромидам.

В случае этиленбромида реакция началась тотчас же, сопровождалась сильным разогреванием и образованием больших количеств этилена, в случае же триметиленбромида (препарат был очищен двукратной перегонкой и обработкой цинковой пылью и спиртом по Густавсону) [3] она не шла вовсе: 1,5 *г* бромида, 1 *г* цинковой пыли на 10 *г* ледяной уксусной кислоты выделили при комнатной температуре (21°) за 15 дней лишь 37 *мл* газа, который оказался чистым водородом, без примеси углеводорода, и даже при нагревании в водяной бане до 80—90° в течение 3/4 часа выделилось не более 0,3 *мл* газа, вероятно, водорода (газ в этих опытах собирался над ртутью в газволюметре Лунге).

Совершенно иначе протекает реакция с водной 50%-ной уксусной кислотой, хотя и здесь она на холоду идет медленно: 20 *г* 50%-ной уксусной кислоты, 1,5 *г* бромида и 1 *г* цинковой пыли выделили в течение 2 недель около 105 *мл* газа, который при сожжении давал много CO_2. Для определения природы полученного газа был произведен следующий опыт. 10 *г* бромида, 10 *г* цинковой пыли и 24 *г* ледяной уксусной кислоты помещались в колбу, соединенную с обратным холодильником, в свою очередь соединенным с газометром. Реакция началась лишь при нагревании и по прибавлении 6 *г* воды, для доведения ее до конца добавили еще 6 *г* воды.

Всего, таким образом, переработано 40 *г* бромида, собрано 4,7 *л* газа (часть газа была утеряна). Из газометра газ постепенно переводился в стеклянную трубку, охлаждаемую жидким воздухом, после того как предварительно он промывался в двух склянках с 0,5%-ным раствором перманганата и сушился в двух колонках с хлористым кальцием и натронной известью, а затем фосфорным ангидридом. В стеклянной трубке газ легко конденсировался и сейчас же вполне превращался в твердое тело, причем не оставалось и следов жидкости, что вполне характеризует его химическую природу, ибо из трех газов — пропан, пропилен, триметилен — лишь последний, как известно, сгущается при охлаждении жидким воздухом в твердое тело. Что действительно наш газ был триметилен, подтвердилось и при сравнении его с нарочно для того приготовленными чистыми препаратами пропана, пропилена и триметилена (последний получен по способу Г. Густавсона).

Можно было бы подумать, что образование триметилена в наших условиях было обусловлено слишком медленным выделением водорода из уксусной кислоты цинковой пылью, который и не успевал, быть может, восстанавливать триметилен в пропан. Поэтому мы предприняли восстановление триметиленбромида цинковой пылью в присутствии ледяной уксусной кислоты и минеральных кислот.

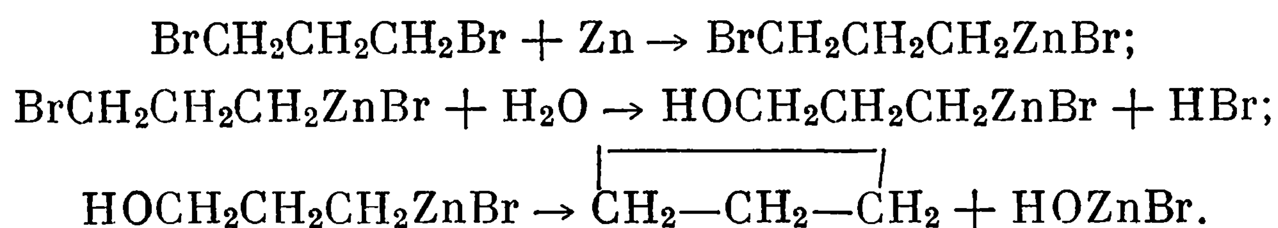
В колбу помещались: 12 *г* цинка (0,2 моля), 10 *г* бромида (0,05 моля) и 36 *г* ледяной уксусной кислоты и затем прибавлялась понемногу из капельной воронки смесь равных объемов ледяной уксусной кислоты и дымящей соляной или бромистоводородной кислоты, причем колба постепенно нагревалась на водяной бане с обратным холодильником. Реакция шла энергично, и газ был собран в три порции: в 4,7 *л*, в 1 *л* и в 100 *мл*. Небольшое количество оставшегося цинка было отфильтровано сквозь стеклянную вату, фильтрат осажден водой (выпало 7 *г* чистого бромида) и извлечен эфиром (эфирная вытяжка дала еще 1 *г* чистого бромида). Принимая во внимание неизбежные потери и особенно количественный характер опыта, можно сказать, что по окончании реакции получен обратно почти весь бромид (8 *г*), взятый для опыта (10 *г*). Правильность такого вывода подтверждается и анализом полученных газов, состоящих из водорода с примесью воздуха, без всяких заметных следов углеводорода.

Приведенные нами наблюдения показывают, что этиленбромид легко восстанавливается ледяной уксусной кислотой и цинковой пылью, но что для восстановления триметиленбромида с помощью цинковой пыли и кислот необходимо присутствие достаточных количеств воды. Г. Густавсон показал, что вода необходима (и опять-таки в значительных количествах) и для восстановления триметиленбромида цинковой пылью и спиртом, ибо ни чистый бромид, ни его раствор в абсолютном спирте не реагируют почти вовсе с цинковой пылью даже при 80—100°. Напротив того, вода и цинковая пыль легко восстанавливают его до триметилена. Можно объяснить это замечательное явление, если принять, что восстановление дибромидов цинковой пылью протекает двумя различными путями. В случае этиленбромида реакция восстановления сводится к простому отщеплению брома цинком или же протекает более сложно с образованием промежуточных цинкорганических соединений, согласно уравнениям:



$$BrCH_2CH_2Br + Zn \rightarrow BrCH_2CH_2ZnBr \rightarrow CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2.$$

В случае триметиленбромида в первой стадии также образуются цинкорганические соединения, но они тотчас же вступают в реакцию с водой (присутствие которой, как мы видели, здесь существенно необходимо), давая в конце концов триметилен. Можно полагать, что реакция протекает в случае триметиленбромида согласно следующей схеме:



$$BrCH_2CH_2CH_2Br + Zn \rightarrow BrCH_2CH_2CH_2ZnBr;$$

$$BrCH_2CH_2CH_2ZnBr + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2CH_2ZnBr + HBr;$$

$$HOCH_2CH_2CH_2ZnBr \rightarrow \underbrace{CH_2—CH_2—CH_2}_{\text{цикл}} + HOZnBr.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Baeyer. Lieb. Ann., **245**, 103, 1888; **251**, 257, 1889.
2. J. Pelouze. Lieb. Ann., **5**, 260, 1883.

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМЕРНЫХ ДИГИДРОБЕНЗОЛАХ И ОПТИЧЕСКИ ДЕЯТЕЛЬНОМ ДИГИДРОТОЛУОЛЕ

Совместно с А. И. ГОРСКИМ

ЖРХО, **40**, 1388—97, 1908

Из Лаборатории органической химии Московского университета

И по составу, и по свойствам углеводороды эти, несомненно, представляют большой интерес и исследованию их посвящено уже несколько работ.

Впервые дигидробензол был получен Байером [1] действием хинолина на *п*-дибромгексаметилен. Температура кипения для него дана 84—86° (испр.). Затем В. В. Марковников [2] для обоих возможных дигидробензолов, полученных действием хинолина на дихлориды нефтяного гексаметилена, дает т. кип. 83—86°. Форти [3] дает для дигидробензола, полученного также действием хинолина на дихлоргексаметилен, т. кип. 81—82°. О двух дигидробензолах встречаем мы далее указание у Гарриеса и Антони [4]. Получены они были сухой перегонкой фосфорнокислых солей 1,3- и 1,4-диаминоциклогексана и кипят одинаково при 81,5° (испр.). Кросслей [5] получил дигидробензол из *о*-дибромгексаметилена действием хинолина и дает ему т. кип. 81,5—82° (767 *мм*). Только у последнего автора мы встречаем доказательство тому, что его дигидробензол представляет индивидуальный углеводород с определенным положением двойных связей ($\Delta^{1,3}$).

За последние годы у нас в лаборатории также собирался, между прочим, материал, касающийся обоих дигидробензолов и одного дигидротолуола, о чем мы и сообщаем ввиду того интереса, который приобретает в настоящее время сопоставление строения производных циклогексадиена с их оптическими свойствами. Мы убедились также, что изомерные дигидробензолы обладают резко отличными температурами кипения.

Дигидробензол из *п*-дибромгексаметилена, циклогексадиен-1,4

Мы взяли в реакцию с хинолином исключительно *транс*-форму *п*-дибромгексаметилена (т. пл. 114°) и получили в хороших выходах углеводород, который после обычной очистки взбалтыванием со слабой серной кислотой был высушен и подвергнут фракционировке над металлическим натрием. Кипел углеводород очень постоянно в пределах одного градуса. После вторичной перегонки температура кипения его установилась 85,5°

(испр.). В запаянном сосуде с кусочком хлористого кальция сохраняется, не изменяясь годами. При охлаждении до —20° не кристаллизуется.

0,1515 *г* вещ.: 0,4988 *г* CO_2; 0,1365 *г* H_2O
Найдено %: C 89,80; H 10,19
C_6H_8. Вычислено %: C 89,91; H 10,09

Для этого углеводорода Байер дает т. кип. 84—86° (испр.) [1]. Мы привели анализ ввиду того, что для дигидробензола, бывшего в руках у Байера, не было приведено анализа.

Не встречается анализов и для дигидробензола с т. кип. 83—86°, полученного Марковниковым из упомянутых дихлоридов. Константы свежеперегнанного препарата выражаются следующими значениями: d_4^{15} 0,8519; n_D^{20} 1,4729; d_4^{20} 0,8471; найдено MR_D 26,50; вычислено для C_6H_8 (F_2) MR_D 26,83.

Брюль [6] для байеровского препарата дигидробензола дает ту же молекулярную рефракцию (26,51).

Не подлежит никакому сомнению, что оптические отношения данного дигидробензола представляют довольно значительную депрессию молекулярной рефракции (0,3), как раз такую, какую мы имеем и для бензола. Мы повторили прежние определения для бензола и нашли MR_D 26,11. Брюль [6] дает 26,13, тогда как по теории нужно 26,43.

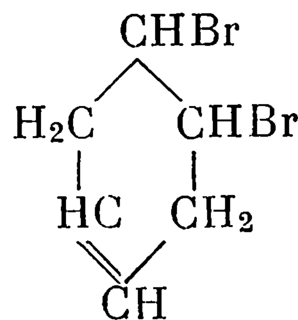
Такое соотношение между бензолом и дигидробензолом нельзя признать случайным.

В химическом отношении особенностью этого дигидробензола является его склонность к преимущественному образованию тетрабромида. Еще задолго до прибавления первой молекулы брома в хлороформенном растворе замечается уже образование тетрабромида с т. пл. 188° (испр.), но параллельно с ним в этих условиях образуется и жидкий продукт, оказавшийся дибромидом. Он был перегнан и перешел около 105° (15 *мм*). Бесцветное масло слегка едкого запаха.

0,2779 *г* вещ.: 0,4340 *г* AgBr
Найдено %: Br 66,46
$C_6H_8Br_2$. Вычислено %: Br 66,64

Дибромид этого дигидробензола не был еще описан. Будучи охлажден смесью снега с солью, он весь застывает в кристаллическую массу, которая при обыкновенной температуре вновь расплывается, оставляя небольшое количество кристаллов; будучи отжаты на пластинке, они плавятся около 95°. Полученный нами дибромид является переходной стадией от дигидробензола к тетрабромиду, так как по прибавлении второй молекулы брома, присоединяющейся гораздо медленнее, он превращается

в тетрабромид (т. пл. 188°) (испр.). Наш дибромид может иметь только такое строение:



Дигидробензол из *о*-дибромгексаметилена, циклогексадиен-1,3

Другой, имеющийся в нашем распоряжении дигидробензол был получен действием хинолина на *о*-дибромгексаметилен. Из 40 *г* последнего с т. кип. 96° (12 *мм*) получено было 13 *г* промытого слабой серной кислотой и высушенного хлористым кальцием углеводорода, который почти без остатка перегнался в пределах 80—81°. После второй перегонки он кипел очень постоянно при 80,5° (испр.) во всей своей массе.

0,1189 *г* вещ.: 0,3917 *г* CO_2; 0,1088 *г* H_2O
Найдено %: C 89,86; H 10,24
C_6H_8. Вычислено %: C 89,91; H 10,09

Установленная нами температура кипения несколько ниже указываемой Кросслеем [5]. Впрочем, не только температура кипения, но и удельный вес этого углеводорода ($d_4^{15,3}$ 0,8366) довольно значительно отличаются от наблюдавшегося нами. Мы нашли: d_4^{15} 0,8423; d_4^{20} 0,8376; n_D^{20} 1,4700; найдено MR_D 26,66; вычислено для C_6H_8 (F_2) MR_D 26,83.

Как раз в этом дигидробензоле, строение которого установил Кросслей ($\Delta^{1,3}$), следовало ожидать оптического инкремента, так называемой оптической экзальтации, так как именно в этом углеводороде существуют «сопряженные» ненасыщенные группы. Вышеназванного приращения рефракции мы, однако, не наблюдаем. Считаем необходимым заметить, что все наши наблюдения мы делали со свежеперегнанными и совершенно сухими и анализированными препаратами.

В высшей степени характерно для этого дигидробензола ($\Delta^{1,3}$) его отношение к брому. Только первая молекула присоединяется легко, самый же незначительный избыток брома против этого количества оставляет на долгое время углеводород окрашенным. По испарении хлороформа выделяются слегка пропитанные маслом кристаллы, которые после перекристаллизации из легкого бензина дали т. пл. 99—100°. Кросслей дает, по-видимому, для соответственного бромида т. пл. 108—109° и считает его идентичным с ранее им описанным [7] (т. пл. 105,6°) *. Анализ убедил

---

* Последний приготовлен из не вполне индивидуального дигидробензола, полученного из дигидрорезорцина.

нас, что и мы имеем дело с дибромидом.

0,2670 *г* вещ.: 0,4168 *г* AgBr
Найдено %: Br 66,43
$C_6H_8Br_2$. Вычислено %: Br 66,64

При действии на циклогексадиен-1,3 одной только молекулы брома получается исключительно дибромид, чем и отличается этот дигидробензол (т. кип. 80,5°) от кипящего выше его изомера (т. кип. 85,5°). Если же на кипящий ниже дигидробензол действовать при охлаждении небольшим избытком против указанного выше количества брома в растворе легкого бензина и оставить его на некоторое время окрашенным, то по испарении растворителя появляются кристаллы наряду с маслянистым веществом. Будучи отделены от масла и перекристаллизованы из горячего легкого бензина, они дали т. пл. 140—141° (испр.). Кристаллы имеют вид хорошо образованных призматических многогранников. Анализ показывает, что это тетрабромид.

0,2190 *г* вещ.: 0,4100 *г* AgBr
Найдено %: Br 79,67
$C_6H_8Br_4$. Вычислено %: Br 79,98

Маслянистое тело было перегнано в вакууме (около 105°; 14 *мм*). Оно оказалось дибромидом.

0,1957 *г* вещ.: 0,3051 *г* AgBr
Найдено %: Br 66,35
$C_6H_8Br_2$. Вычислено %: Br 66,64

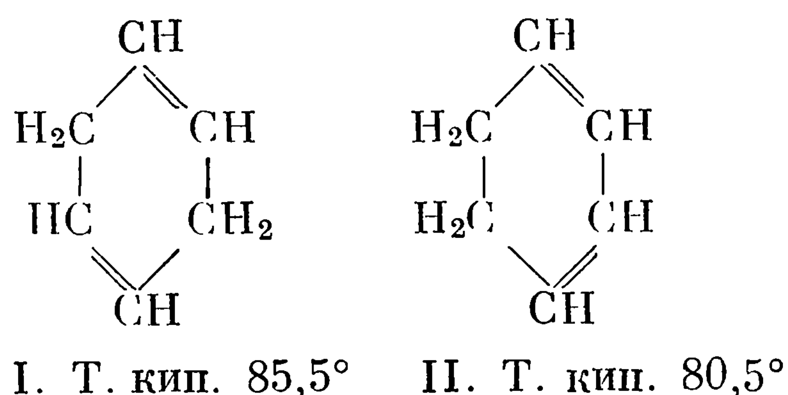
Дибромид этот через некоторое время выделяет отчасти кристаллы, которые, будучи отжаты, дали т. пл. 102—104°. Чтобы решить вопрос, способен ли данный дибромид под влиянием избытка брома переходить в отвечающий ему тетрабромид (т. пл. 140—141°), к отвешенному количеству его было прибавлено теоретическое количество брома (1 моль) в хлороформе. Обесцвечивание не наступило даже и на другой день. По удалении растворителя оставшееся масло было перегнано в вакууме и анализировано.

0,3783 *г* вещ.: 0,6033 *г* AgBr
Найдено %: Br 67,89
$C_6H_8Br_2$. Вычислено %: Br 66,64

Оно оказалось почти чистым дибромидом. Тетрабромида не образовалось.

Из сообщенных данных следует, что полученные нами изомерные циклогексадиены определенным образом отличаются друг от друга. Каждому из них свойствен не только особый тетрабромид, но и, по-видимому,

особые дибромиды; такое отношение в достаточной мере и характеризует их. Гарриес, а также Марковников в своих указанных выше работах упоминают о жидком тетрабромиде, не приводя, однако, тому необходимых доказательств. Такого тетрабромида мы не нашли. Далее Гарриес находит подтверждение в своих наблюдениях взглядов Марковникова относительно строения дигидробензолов. Из них следует, что твердый тетрабромид (т. пл. 184—185°) соответствует циклогексадиену-1,3, жидкий (?) же — циклогексадиену-1,4. Работа Кросслея над 1,3-дигидробензолом, а также наши данные, относящиеся к обоим изомерным дигидробензолам, не подтверждают этих выводов и приводят к обратному заключению. Таким образом, интерпретация упомянутыми авторами строения дигидробензолов должна быть отвергнута и заменена следующим предложением:



I. Т. кип. 85,5° II. Т. кип. 80,5°

Углеводород I (1,4; т. кип. 85,5°) дает тетрабромид с т. пл. 188°, углеводород II (1,3; т. кип. 80,5°) дает тетрабромид с т. пл. 140—141°.

Колориметрические реакции наших углеводородов резко отличаются. Одна капля углеводорода I с охлажденной смесью (1 : 1) серной кислоты и алкоголя дает красно-фиолетовое окрашивание, как наблюдал это впервые Байер (Violettstichigroth). Углеводород II в этих условиях дает темно-сине-фиолетовое окрашивание. Упомянутое различие в окраске настолько характерно для обоих углеводородов, что позволяет судить об их химической природе, раз названные препараты имеются в достаточно индивидуальном состоянии. Еще об одном отличии упомянутых дигидробензолов желаем мы упомянуть. Уже Кросслей наблюдал, что его углеводород (т. кип. 81,5—82°) дает с азотной кислотой фиолетово-синее окрашивание. Если облить несколько капель дигидробензола-1,3 (т. кип. 80,5°) 0,5 *мл* азотной кислоты (уд. вес. 1,40) и взболтать, то постепенно наступает образование красящего вещества цвета синего индиго, которое растворяется в избытке углеводорода, сообщая ему красивый темно-синий оттенок. Через некоторое время окраска эта исчезает. Дигидробензол-1,4 (т. кип. 85,5°) подобной реакции с азотной кислотой не дает, но тотчас же весьма энергично с сильным разогреванием ею окисляется. И в этом отношении последний углеводород резко отличается от первого, изомерного с ним дигидробензола, отчетливо обнаруживая меньшую устойчивость по отношению к окислителям.

Оптически деятельный 1,3-диметилциклогексадиен-2,4

В связи с работами одного из нас [8] об оптически деятельных углеводородах в ряду циклогексена и циклопентена, в которых было обращено внимание на то, что оптическая деятельность циклических углеводородов значительно повышается под влиянием двойной связи, было желательно исследовать в этом отношении такой циклический углеводород, который содержал бы две двойные связи в сопряженном или изолированном положении. Для этой цели мы исходили из дибромида 1-метилциклогексена-3 *.

Отщепление элементов бромистого водорода мы вели двумя путями: реакцией хинолина и едкой щелочью. В первом случае был получен в хороших выходах углеводород, который после обычной очистки и фракционировки над натрием в главной своей части перешел при 105,5—106° (испр.). Кипящих выше частей не было. Константы углеводорода таковы: d_4^{15} 0,8324; d_4^{20} 0,8274; n_D^{20} 1,4680; найдено MR_D 31,61; вычислено для C_7H_{10} (F_2) MR_D 31,43; $\alpha_D = 30°13'$ ($l = 1$ *дм*); $[\alpha]_D = 36,42°$.

Незначительная сравнительно с исходным 1-метилциклогексеном-3 ($\alpha_D = 85,30°$) оптическая деятельность полученного углеводорода заставила нас обратиться к действию водно-алкогольного едкого кали при более низкой температуре.

Из 70 *г* дибромида при нагревании в течение 5 час. при 130° в запаянных трубках после фракционировки было получено лишь 2 *г* углеводорода, перешедшего при 105—106° (испр.).

0,1048 *г* вещ.: 0,3420 *г* CO_2; 0,1023 *г* H_2O
Найдено %: С 89,02; Н 10,93
C_7H_{10}. Вычислено %: С 89,26; Н 10,74

Главным продуктом реакции оказался метилэтоксициклогексен с т. кип. 169° (750 *мм*). Физические константы полученного дигидротолуола были вполне тождественны с приведенными выше, за исключением вращения, которое оказалось несколько больше, а именно $[\alpha]_D = 57,48°$. Мы убедились новым опытом, что более продолжительное нагревание дибромида с едкой щелочью понижает оптическую деятельность дигидротолуола. Таким образом, на приведенное вращение нельзя смотреть как на максимальное, возможное для данного углеводорода, и мы надеемся изменением условий реакции получить 1-метилциклогексадиен-2,4 с более высокой оптической деятельностью.

---

* Дибромид этот ($C_7H_{12}Br_2$) давно уже получен мной и И. Гуттом из оптически деятельного (α_D=85,30°) 1-метилциклогексена-3, но не был пока описан. Он кипит при 107—108° (15 *мм*) и имеет α_D=33°2'.— *Н. З.*

Как и можно было ожидать, 1-метилциклогексадиен-2,4 присоединяет легко только 1 моль брома. Действием необльшого избытка брома в хлороформе на углеводород нам пока не удалось получить его тетрабромида.

Точно так же, как вышеописанный циклогексадиен-1,3, полученный нами дигидротолуол не окисляется азотной кислотой (уд. вес 1,40), но при взбалтывании с ней дает характерное красящее вещество, растворяющееся в избытке углеводорода, сообщая ему красивый фиолетово-синий цвет.

Приводим анализ побочного продукта реакции:

Метилэтоксициклогексен

0,1294 *г* вещ.: 0,3653 *г* CO_2; 0,1343 *г* H_2O

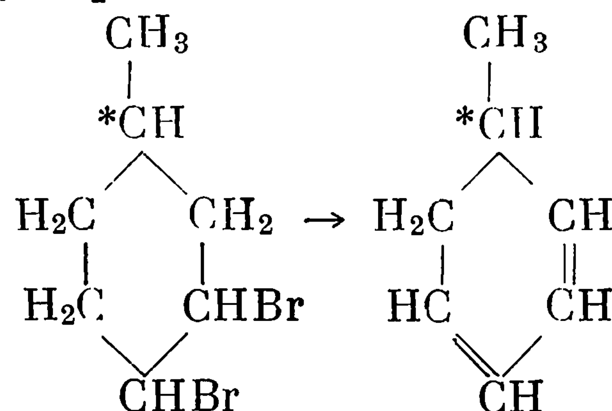
Найдено %: C 77,06; H 11,53

$C_9H_{16}O$. Вычислено %: C 77,18; H 11,35

Константы: d_4^{20} 0,8762; d_4^{22} 0,8746; n_D^{22} 1,4480; найдено MR_D 42,72; вычислено для $C_9H_{16}O$ (F) MR_D 42,84; α_D = 18,56°.

Как известно, один из дигидротолуолов был уже предметом исследования Гарриеса [9] и получен им сухой перегонкой фосфорнокислой соли 1-метилциклогександиамина-1,3. Новые, исправленные [10] константы для этого углеводорода он дает следующие: т. кип. 110—110,5°; d_4^{20} 0,8354; n_D^{20} 1,47628; MR_D 31,72, и доказывает, что углеводород состоит главным образом из 1-метилциклогексадиена-1,3, к которому примешано 25% изомера с несопряженными двойными связями. Вычисляя из новых данных инкремент молекулярной рефракции, равный 0,29, Гарриес думает, что в действительности индивидуальный препарат 1-метилциклогексадиена-1,3 должен иметь инкремент значительно больший, как это и должно следовать согласно правилу Брюля [11].

Что касается нашего дигидротолуола, то, на основании как его происхождения из определенного дибромида, так и оптической деятельности, мы должны приписать ему строение



Углеводород этот, несомненно, обладает только сопряженными двойными связями, но тем не менее оптически вполне нормален и никакого инкремента в молекулярной рефракции не обнаруживает.

Мы считаем возможным предположение, что циклогексадиен-1,3 и 1-метилциклогексадиен-2,4 ввиду отсутствия у них сильно выраженной

способности к присоединению второй молекулы брома, а также ввиду большей устойчивости по отношению к окислителям могут обладать и бициклическим строением. Таким образом, если циклогексадиен-1,4 представляет простейший терпен [12] в ряду дипентена, то циклогексадиен-1,3 и соответственно 1-метилциклогексадиен-2,4 являются простейшими членами в ряду бициклических терпенов.

Совсем недавно появилась статья Ауверса [13], в которой он делает несколько замечаний об оптических свойствах производных циклогексадиена. Мы присоединяемся вполне к выраженному Ауверсом пожеланию о пересмотре и проверке уже имеющихся в литературе данных, касающихся непредельных углеводородов в связи с их оптическими свойствами. Такая проверка необходима для точного установления причин, вызывающих так называемую оптическую экзальтацию. На основании сообщенных нами данных мы в праве заключить, что в простейших циклогексадиенах, несмотря на заведомое присутствие в них сопряженных двойных связей, оптической экзальтации не обнаруживается.

9 июня 1908 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Baeyer. Ber., **25**, 1840, 1892; Lieb. Ann., **278**, 95, 1894.
2. В. В. Марковников. ЖРХО, **30**, 175, 1898; Lieb. Ann., **302**, 30, 1898.
3. E. C. Fortey. J. Chem. Soc., **73**, 945, 1898.
4. C. Harries, W. Antoni. Lieb. Ann., **328**, 93, 105, 1903.
5. A. W. Crossley. J. Chem. Soc., **85**, 1417, 1904.
6. J. M. Brühl. Ber., **27**, 1066, 1894.
7. A. W. Grossley. J. Chem. Soc., **83**, 505, 1903.
8. Н. Д. Зелинский. Ber., **35**, 2488, 1902 [68].
9. C. Harries. Ber., **34**, 303, 1901; **35**, 1116, 1902.
10. C. Harries. Ber., **41**, 1698, 1908.
11. J. W. Brühl. Ber., **40**, 900, 1901.
12. A. Baeyer. Ber., **25**, 1840, 1892.
13. K. Auwers. Ber., **41**, 1828, 1908.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА

Совместно с А. И. ГОРСКИМ

ЖРХО, **40**, 1397—1403, 1908

Из Лаборатории органической химии Московского университета

В предыдущей статье мы сообщили имевшиеся у нас данные об изомерных дигидробензолах и дигидротолуоле в связи с их физическими константами. В настоящем сообщении желаем дополнить полученные результаты данными, относящимися к неизвестным еще дигидротолуолу и двум дигидроксилолам. Это исследование наше, как и предыдущее, показало, что имевшиеся у нас в руках производные циклогексадиена не обнаруживают значительного инкремента молекулярной рефракции.

1. Метилциклогексадиен-2,6

Для синтеза этого углеводорода мы исходили из 1-метилциклогексена-1 с т. кип. 110,5—111° (испр.), строение которого было определено Н. Д. Зелинским и И. Ф. Гуттом [1]. К этому метилциклогексену при охлаждении смесью льда с солью был присоединен бром в хлороформенном растворе в количестве, соответствующем теории. Образование бромида во все время реакции сопровождалось некоторым выделением бромистого водорода. Главным продуктом явился дибромид с т. кип. 100—102° (12 *мм*) Побочными продуктами были: кипящий ниже погон до 70° и вышекипящий 142—143° (12 *мм*). Последний, по всей вероятности, трибромид, а первый — монобромид — пока не исследован. Дибромид анализирован.

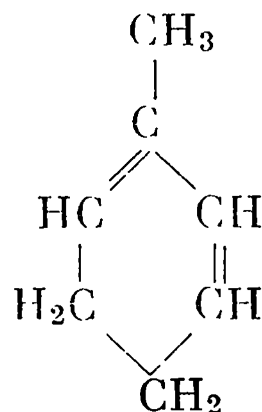
0,4292 *г* вещ.: 0,6252 *г* AgBr
Найдено %: Br 62,00
$C_7H_{12}Br_2$. Вычислено %: Br 62,46

Отнятие бромистого водорода от дибромида производилось при помощи хинолина. После тщательного промывания слабой серной кислотой и водой высушенный над хлористым кальцием углеводород был подвергнут фракционировке над натрием. Температура кипения сразу установилась ровно 109° (741 *мм*), и весь углеводород перегнался без остатка. С поправкой т. кип. 110°.

0,1397 *г* вещ.: 0,4556 *г* CO_2; 0,1385 *г* H_2O
Найдено %: C 88,96; H 11,10
C_7H_{10}. Вычислено %: C 89,29; H 10,71

Со смесью серной кислоты и алкоголя углеводород этот дает при слабом нагревании кроваво-красное окрашивание, с азотной кислотой (уд. вес 1,40) образует красящее вещество с фиолетово-синим оттенком.

При перегонке замечено довольно сильное действие углеводорода на натрий. Последнее свойство является, по-видимому, более или менее общим для всех гексадиенов. Строение нашего углеводорода следующее и определяется его происхождением из дибромида 1-метилциклогексена:



1-Метилциклогексадиен-2,6

Физические константы углеводорода следующие: d_4^{20} 0,8292; n_D^{20} 1,4710; найдено MR_D 31,70; вычислено для C_7H_{10} (F_2) MR_D 31,43.

Оптически деятельный 1,3-диметилциклогексадиен-2,4

Исходным материалом нам служил диметилциклогексен [2] с т. кип. 127,8—128° (испр.), полученный отщеплением воды под влиянием нагревания с водным раствором щавелевой кислоты из 1,3-диметилциклогексанола [3]. Углеводород этот обладал значительным вращением $[\alpha]_D = 95,81°$. Отношение его к окислению хромовой смесью и перманганатом указало на отсутствие «экзометиленовой» группы. К этому углеводороду при охлаждении было присоединено теоретическое количество брома в хлороформе. Бромид перегнался при 130—135° (35 *мм*). Фракция эта составляла 75% теоретического выхода. Разложения почти незаметно. Дистиллят лишь очень слабо окрашен. Его вращение $\alpha_D = 49,58°$.

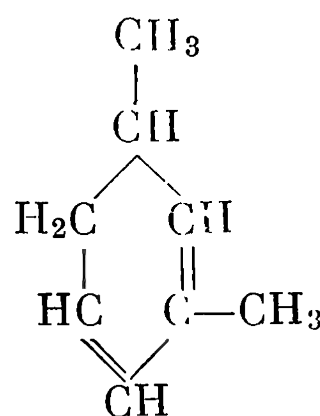
0,2393 *г* вещ.: 0,3258 *г* AgBr
Найдено %: Br 57,94
$C_8H_{14}Br_2$. Вычислено %: Br 59,26

Дибромид перегонкой с хинолином был превращен в углеводород, который, после обычной очистки слабой серной кислотой и водой, фракционирования над натрием, кипел при 129—130° (745 *мм*).

0,1051 *г* вещ.: 0,3424 *г* CO_2; 0,1100 *г* H_2O
0,1145 *г* вещ.: 0,3732 *г* CO_2; 0,1197 *г* H_2O
Найдено %: C 88,86; 88,91; H 11,71; 11,70
C_8H_{12}. Вычислено %: C 88,81; H 11,19

Константы: d_4^{15} 0,8268; d_4^{20} 0,8225; n_D^{20} 1,4675; найдено MR_D 36,47; вычислено для C_8H_{12} (F_2) MR_D 36,03; $[\alpha]_D = 27{,}38°$.

Величина вращения полученного диметилциклогексадиена не особенно значительна, что может зависеть и от того, что в нашем углеводороде наряду с 1,3-диметилциклогексадиеном-2,4 заключается и изомерный ему $\Delta^{1,3}$-дигидро-*м*-ксилол Клагеса [4], для которого возможность оптической деятельности исключается. Наш оптически деятельный углеводород должен иметь такое строение:



1,3-Диметилциклогексадиен-2,4

1,4-Диметилциклогексадиен-2,4

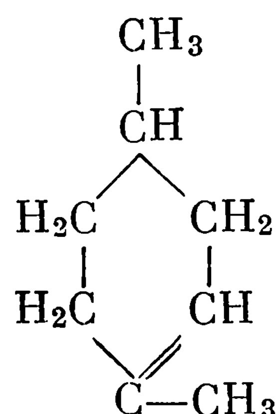
1,4-Диметилциклогексен-3, из которого мы исходили, был получен из 1,4-диметилциклогексанола-4 кипячением последнего с водной щавелевой кислотой. Фракция углеводорода 127—130° долго нагревалась над натрием для удаления следов спирта, и отогнанный углеводород при новой фракционировке дал очень постоянную, т. кип. 128,5° (испр.). Запах углеводорода приятный ароматический, слегка смолистый, напоминающий запах аниса. Сабатье и Майль [5] для углеводорода, полученного из этого же спирта действием хлористого цинка, дают т. кип. 125° (испр.). Несомненно, наш углеводород не идентичен с их углеводородом, и под влиянием хлористого цинка отщепление воды идет в другом направлении.

0,1174 *г* вещ.: 0,3758 *г* CO_2; 0,1348 *г* H_2O
0,1065 *г* вещ.: 0,3410 *г* CO_2; 0,1231 *г* H_2O
Найдено %: C 87,32; 87, 34; H 12,89; 12,94
C_8H_{14}. Вычислено %: C 87,18; H 12,82

Константы: d_4^{20} 0,8005; n_D^{20} 1,4457; найдено MR_D 36,62; вычислено для C_8H_{14} (F) MR_D 36,43.

Желая выяснить, не заключает ли наш углеводород метиленовой группы в боковой цепи, мы подвергли его окислению хромовой смесью в обычных условиях при нагревании на водяной бане. Отогнанный с водяным паром маслянистый продукт не обнаружил реакции с семикарбазидом. Кетона, следовательно, не образовалось, а потому и «экзометиленовой» группы в нашем углеводороде не существует. Строение его, таким образом,

определяется как 1,4-диметилциклогексен-3.



Дибромид этого циклогексена был получен по предыдущему.

По испарении хлороформа масло перегналось, мало разлагаясь, при 110—115° (17 *мм*). Дистиллят совершенно бесцветен. Выход 78% от теории.

0,3532 *г* вещ.: 0,4770 *г* AgBr

Найдено %: Br 57,47

$C_8H_{14}Br_2$. Вычислено %: Br 59,26

12 *г* дибромида, не подвергавшегося дальнейшей фракционировке во избежание потери вещества, повторной перегонкой с хинолином превращены в углеводород, который после соответствующей очистки подвергался фракционировке над натрием. Температура кипения установилась 131,5—132,5° (740 *мм*) или 132,5—133,5° (испр.).

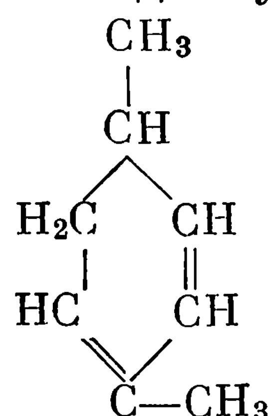
0,1342 *г* вещ.: 0,4361 *г* CO_2; 0,1300 *г* H_2O

Найдено %: C 88,64; H 11,58

C_8H_{12}. Вычислено %: C 88,91; H 11,19

Константы: d_4^{20} 0,8233; n_D^{20} 1,4675; найдено MR_D 36,49; вычислено для C_8H_{12} (F_2) MR_D 36,03.

На основании происхождения этого углеводорода из дибромида определенного строения нашему циклогексадиену нужно приписать формулу



1,4-Диметилциклогексадиен-2,4

При фракционировке углеводорода последние капли его в трубочке холодильника и колбе закристаллизовались, сам же препарат оставался жидким и при охлаждении.

Присутствие кристаллического углеводорода указывает, что отщепление воды из 1,4-диметилциклогексанола-4 или бромистого водорода из дибромида 1,4-диметилциклогексена-3 происходит отчасти в ином направлении, возможно, в сторону образования непредельного бициклического углеводорода. Натрий при перегонке заметно действует на углеводород и покрывается каким-то темнокоричневым смолистым веществом. Запах углеводорода слегка анисовый, в остальном общий с другими представителями ряда циклогексадиенов. Отношение к смеси серной кислоты с алкоголем и азотной кислоте у описанных дигидроксилолов не столь характерно, как у низших членов этого ряда.

Желая перейти к неизвестному еще 1,2-диметилциклогексадиену-2,6, мы действовали водным раствором щавелевой кислоты на 1,2-диметилциклогексанол-2 и получили углеводород, который перешел при 135,5—136,5° (испр.) и оказался также неидентичным с углеводородом (т. кип. 132°; испр.) Сабатье и Майль [5], полученным из того же спирта действием хлористого цинка.

Мы не можем не заметить, что дегидратирующее действие водного раствора щавелевой кислоты представляет, несомненно, более надежное, менее сильно действующее средство, чем нагревание с хлористым цинком, для превращения третичных спиртов без явлений изомеризации в отвечающие им непредельные углеводороды.

Константы нашего 1,2-диметилциклогексена-1: d_2^{10} 0,8226; d_4^{15} 0,8269; $n_D^{21,5}$ 1,4580; найдено MR_D 36,56; вычислено для C_8H_{14} (F) MR_D 36,43.

О дибромиде этого углеводорода и происходящем из него 1,4-диметил циклогексадиене-2,6 мы сообщим в скором времени.

На основании изложенных здесь результатов мы вправе сделать заключение, что несмотря на присутствие «сопряженных связей» во всех описанных нами производных циклогексадиена мы не замечаем сколько-нибудь значительной оптической экзальтации. Можно признать исследованные циклогексадиены оптически нормальными.

28 июня 1908 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, И. Ф. Гутт. ЖРХО, **38**, 476, 1906[69].
2. Н. Д. Зелинский, И. А. Целиков. Ber., **34**, 3255, 1901.
3. Н. Д. Зелинский. Ber., **34**, 2877, 1901[70].
4. A. Klages. Ber., **40**, 2362, 1907.
5. P. Sabatier. A. Mailhe. C. r., **141**, 20, 1905.

ОБ ЭТИЛТЕТРАМЕТИЛЕНЕ [71]

Совместно с И. Ф. ГУТТ

Ber., 41, 2431—2434, 1908 *

Из Лаборатории органической и аналитической химии Московского университета

Тетраметиленовые углеводороды еще весьма мало изучены [1]. Получение этих углеводородов из замещенных глутаровых кислот [2] сопряжено с большими трудностями вследствие малых выходов соответствующих кетонов. Однако свойства этих углеводородов, их возможное своеобразие по сравнению с углеводородами, содержащими другие циклы и возможные изомеризации, заслуживают ближайшего изучения.

В настоящем сообщении мы описываем углеводород, который по своему образованию и по некоторым своим свойствам может рассматриваться как этилтетраметилен.

Для его получения мы исходили из амида тетраметиленкарбоновой кислоты. 40 *г* амида с т. пл. 150° были превращены по способу Бэи [3] в ацетилтетраметилен. К 3 молям магнийиодметила добавляли постепенно при охлаждении 1 моль сухого мелко истолченного амида. Реакция протекает гладко, с выделением газов. Полученный раствор нагревали с обратным охлаждением в течение 6 час., при этом раствор густел, затем раствор разлагали холодной водой, подкисляли уксусной кислотой и перегоняли с водяным паром. К полученному дистилляту прибавляли сухой углекислый калий, экстрагировали эфиром, отделяли эфирный слой и сушили; после осторожного выпаривания эфира было получено свыше 25 *г* чистого кетона, кипевшего при 136—136,5° (760 *мм*).

Константы: $n_D^{19,3}$ 1,4322; d_4^{10} 0,9112; d_4^{20} 0,9002 [4]; найдено MR_D 28,17; вычислено для $C_6H_{10}O$ MR_D 27,8; инкремент составлял 0,37.

Семикарбазон этого кетона плавится после перекристаллизации из водного спирта 148—149° (испр.).

0,0821 *г* вещ.: 20,2 *мл* N_2 (21°; 744 *мм*)
Найдено %: N 27,41
$C_7H_{13}ON_3$. Вычислено %: N 27,09

Метилциклобутилкарбинол

15 *г* кетона восстанавливали при помощи натрия в присутствии влажного эфира в токе углекислого газа при 0°. В результате восстановления было получено 14 *г* чистого алкоголя с т. кип. 144° (752 *мм*); остальные

* Настоящая работа реферирована уже 11 декабря прошлого года в химической секции Московского общества испытателей природы.

константы, не приведенные Перкиным, были следующие: $n_D^{18,8}$ 1,14451; d_4^{10} 0,9075; d_4^{20} 0,8997; найдено MR_D 29,56; вычислено для $C_6H_{12}O$ MR_D 29,14; инкремент составлял 0,42.

Фенилуретан этого алкоголя плавится после однократной перекристаллизации из 80%-ного метилового спирта 87,5—88°.

0,1329 *г* вещ.: 8,00 *мл* N_2 (24°; 753 *мм*)
Найдено %: N 6,68
$C_{13}H_{17}O_2N$. Вычислено %: N 6,40

Этилтетраметилен

11 *г* метилциклобутилкарбинола растворяли в четырехкратном объеме иодистоводородной кислоты (*d* 1,96). Через короткий промежуток времени происходит сильное разогревание, и образовавшийся иодид выделяется в виде маслянистого слоя. Реакционную массу оставляют стоять в течение нескольких часов, затем, не отделяя иодида, добавляют ледяную уксусную кислоту до исчезновения маслянистого слоя и прибавляют при охлаждении по частям 30 *г* цинковой пыли; реакционный сосуд должен быть снабжен обратным охлаждением. После получасового нагревания на водяной бане образовавшийся углеводород перегоняют с водяным паром, промывают водой и сушат над $CaCl_2$; полученный углеводород кипит при 72,5° (771 *мм*) и совершенно не реагирует ни с сухим бромом, ни с конц. серной кислотой или перманганатом в присутствии соды. Углеводород тем не менее был обработан конц. серной кислотой и затем перманганатом, после чего он кипел над натрием в главной своей массе (6 *г*) 72,2—72,5° (испр.) и лишь небольшая часть кипела 72,5—73°.

Константы: $n_D^{19,5}$ 1,4080; d_4^{10} 0,7540; d_4^{20} 0,7450; найдено MR_D 27,80; вычислено для C_6H_{12} MR_D 27,62 [72].

0,0854 *г* вещ.: 0,2684 *г* CO_2; 0,1106 *г* H_2O
Найдено %: C 85,71; H 14,50
C_6H_{12}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

Синтетический метилпентаметилен (наш препарат) из β-метилциклопентанона кипит 72,0—72,2° (испр.); n_D^{20} 1,4094; d_4^{20} 0,7483.

Окисление углеводорода

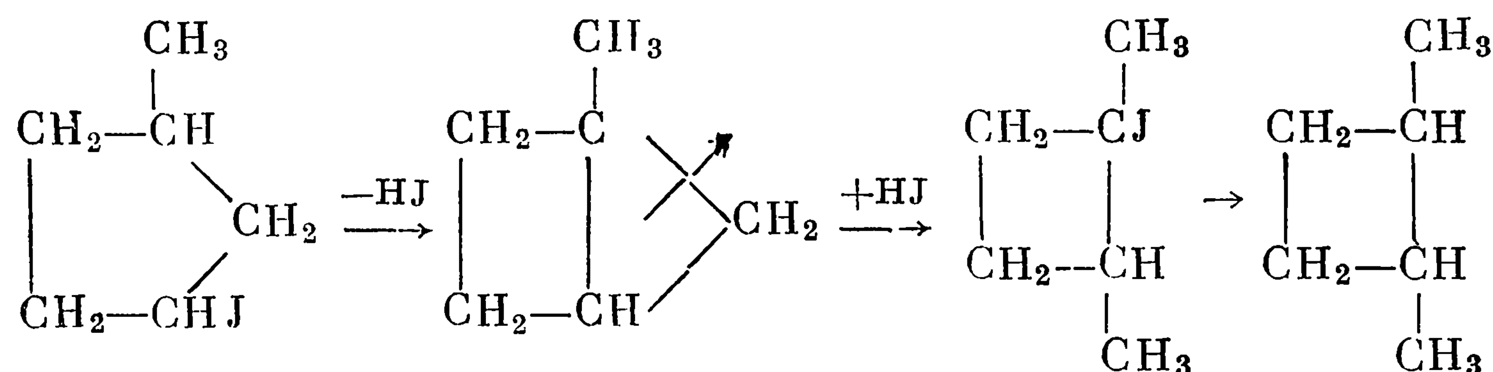
1,5 *г* углеводорода прибавляли по каплям к слабо подогретой смеси 10 *г* азотной кислоты уд. веса 1,5 с 10 *г* азотной кислоты уд. веса 1,4, находившейся в небольшой колбе с хорошо действующим обратным холодильником. После выпаривания кислоты было получено довольно большое количество кристаллов, которые были промыты сухим эфиром, растворены

в воде и обработаны животным углем. После перекристаллизации из воды они плавились при 185°. По температуре плавления и незначительной растворимости в эфире видно, что полученная кислота является янтарной кислотой; это подтверждается также анализом:

0,0848 *г* вещ.: 0,1275 *г* CO_2; 0,0392 *г* H_2O
Найдено %: C 41,00; H 5,17
$C_4H_6O_4$. Вычислено %: C 40,66; H 5,12

Другие кислоты не были найдены; были получены следы легко растворимых в эфире кристаллов, которые плавились выше 130° с разложением. Глутаровая кислота не была найдена среди продуктов окисления. Таким образом, результаты окисления полученного нами углеводорода указывают на его принадлежность к ряду циклобутана, несмотря на большое сходство с метилпентаметиленом, который имеет весьма близкие с ним показатель лучепреломления и температуру кипения.

В настоящее время мы заняты выяснением вопроса об отношении описанного нами этилтетраметилена к изомерному метилпентаметилену. Это является тем более необходимым, что при осторожном окислении синтетического метилпентаметилена теоретическим количеством азотной кислоты (1 *г* углеводорода и 4 *г* 80%-ной азотной кислоты) в запаянной трубке сначала при 100°, а затем под конец короткое время при 180°, вместо ожидаемой глутаровой кислоты образуется единственно янтарная кислота с т. пл. 185°. Теперь можно спросить, имеет ли известный синтетический метилпентаметилен действительно приписываемое ему строение или этот углеводород принадлежит к ряду циклобутана и возможно представляет 1,2-диметилтетраметилен, который при окислении должен образовать только янтарную кислоту? Изомеризацию метил-1-циклопентанолиодида-3 можно представить в следующей схеме:



20 июня 1908 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Colman, W. H. Perkin jun. J. Chem. Soc., **53**, 201, 1888; R. Willstätter, J. Bruce, Ber., **40**, 3979, 1907; Н. М. Кижнер. ЖРХО., **37**, 509, 1905.
2. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **29**, 280, 1897[73].
3. C. Beis. C. r., **137**, 575, 1903.
4. W. H. Perkin jun. J. Chem. Soc., **61**, 48 1892; т. кип. 134° (738 *мм*), d_4^{20} 0,9028.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ДИГИДРОБЕНЗОЛЕ-1,3

Совместно с А. И. ГОРСКИМ

ЖРХО, 43, 1102—1107, 1911

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Раньше нами были сообщены [1] некоторые данные о двух изомерных дигидробензолах и определены их физические константы. Оптические свойства одного из них и высказанные нами соображения о его строении вызвали возражения со стороны двух авторов. Один из них — Брюль [2], ссылаясь на доказанное присутствие так называемой оптической экзальтации у соединений с сопряженными двойными связями, склонен думать, что углеводород, о котором идет речь, имеет другое строение, и наши соображения (кстати сказать, высказанные вовсе не в категорической форме) являются недоказанными. Следует, однако, заметить, что именно для соединений, подобных настоящему, т. е. для простейших не замещенных циклодиенов до сих пор не наблюдалось *ни одного случая* экзальтации. Распространять на них правило быть может несколько преждевременно.

В статье упомянутого автора [3], содержащей обзор соединений, обладающих оптической экзальтацией, мы находим только циклогептатриен (тропилиден) Мерлита, оптические данные для которого определены Эйкманом. Последний дает, однако, не особенно надежную аттестацию препарату [4]. Те же циклогептатриен и циклогептадиен, приготовленные Вильштеттером [5], строение для которых установлено лучше, никакой экзальтации не обнаруживают. То же самое можно сказать о циклопентадиене Кремера и Шпилькера [6]. В этом углеводороде связи могут быть только сопряженными (если считать маловероятным возникновение ацетиленовой или алленовых связей). Однако экзальтации в этом случае не наблюдалось.

Второе возражение принадлежит Гарриесу и Нейману [7], которые подвергли сомнению однородность нашего углеводорода. Цитируемые авторы доказали, что в углеводороде, который они получили перегонкой 1,2-дибромциклогексана с хинолином (n_D^{22} 1,46420; d_4^{22} 0,8302) и который довольно резко отличается по константам от нашего [1] циклогексадиена (n_D^{22} 1,4700; d_4^{20} 0,8376), кроме циклогексадиена-1,3 находится также циклогексен. Последний заключается в количестве, не меньшем 10%. Этого количества, по мнению авторов, совершенно достаточно, чтобы замаскировать экзальтацию.

Изучая более детально реакцию 1,2-дибромциклогексана с хинолином, мы заметили, что относительные количества бромида и хинолина, а также

условия ведения реакции оказывают влияние на состав конечного продукта. Наиболее выгодным является употребление 3—4 ч. хинолина на 1 ч. дибромида.

При введении в реакцию бóльших количеств хинолина кроме циклогексадиена образуется непредельный бромид, выход которого достигает 15—20%, если бромид вводится по каплям в кипящий хинолин. В последнем случае получающийся углеводород представляет собой смесь почти равных количеств циклогексадиена и циклогексена.

Углеводород, о свойствах которого мы сообщили, мог содержать циклогексен лишь в количестве, не обнаруживаемом анализом. Возникает вопрос, насколько такие небольшие примеси могут затемнять явления экзальтации. Нами были произведены рефрактометрические измерения для смесей углеводорода Клагеса — 1,3-диметилциклогексадиена-1,3 [8], действительно обладающего большим оптическим инкрементом, с 1,3-диметилциклогексеном [9].

Следующая таблица показывает, что заключение Гарриеса и Неймана неправильно.

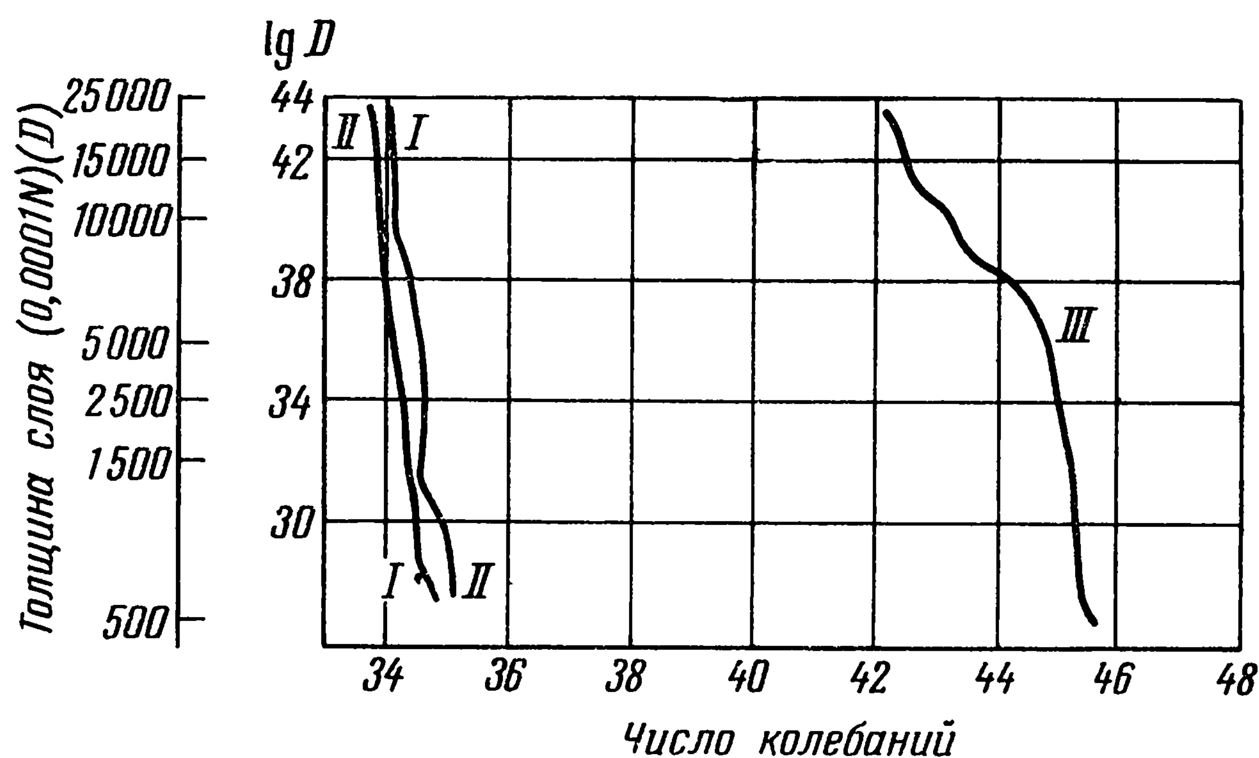
C_8H_{14} в смеси, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D, найденная для 1,3-диметилциклогексадиена-1,3	Инкремент
0,	1,4853	0,8368	37,04	1,01
9,93	1,4806	0,8337	36,86	0,83
20,72	1,4768	0,8307	36,72	0,69
48,48	1,4657	0,8215	36,41	0,38

Клагес для 1,3-диметилциклогексадиена-1,3 дает MR_D 37,10.

Даже достигающая почти 50% примесь диметилциклогексена к 1,3-диметилциклогексадиену-1,3 не в состоянии настолько понизить экзальтацию, чтобы сделать ее незаметной. Отсюда с неопровержимой ясностью следует, что и циклогексадиен-1,3, получаемый действием хинолина на 1,2-дибромциклогексан, сопряженное положение двойных связей для которого доказано Гарриесом и Нейманом, если бы ему действительно присуща была экзальтация, не мог бы ее не обнаружить даже в присутствии довольно значительных количеств циклогексена.

Таким образом, отсутствие оптической экзальтации и у индивидуального циклогексадиена-1,3 можно считать доказанным.

Индивидуальность и чистота наших циклогексадиенов вытекает еще из изучения их спектров поглощения. Оба циклогексадиена (дигидробензолы) (т. кип. 80,5 и 85,5°) дают почти тождественное, резко отличное от циклогексена (тетрагидробензола) сплошное поглощение в ультрафио-



I — дигидробензол-1,3, т. кип. 80,5°; *II* — дигидробензол-1,4, т. кип. 85,5°; *III* — тетрагидробензол, т. кип. 85,5°

летовой области спектра (см. рисунок). Сколько-нибудь значительная примесь циклогексена была бы обнаружена этим методом. Считаем сомнение Гарриеса о чистоте нашего циклогексадиена (80,5°) необоснованным.

1-Бромциклогексен-1

Этот непредельный бромид получается, как выше упомянуто, при действии хинолина на 1,2-дибромциклогексан. Освобожденный от примеси хинолина взбалтыванием с разведенной серной кислотой, высушенный и перегнанный, он кипел при 164—176° при обыкновенном давлении и при 69° (35 *мм*). Для него определено: d_4^{20} 1,3901; d_4^{9} 1,4025; n_D^{20} 1,5134; найдено MR_D 34,84; вычислено для C_6H_9Br (F) MR_D 35,10.

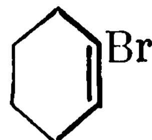
0,4540 *г* вещ.: 0,3332 *г* AgBr
Найдено %: Br 49,78
C_6H_9Br. Вычислено %: Br 49,65

Окисление перманганатом в количестве, рассчитанном на 3 атома кислорода, протекает легко. Конечный продукт окисления — адипиновая кислота.

Бромид довольно медленно присоединяет бром в хлороформенном растворе. Присоединение сопровождается умеренным выделением бромистого водорода. После прибавления теоретического количества брома только на другой день реакционный продукт обесцветился. При 16 *мм* кипит при 138—140°. Содержание брома соответствует трибромиду.

0,3584 *г* вещ.: 0,6147 *г* AgBr
Найдено %: Br 74,04
$C_6H_9Br_3$. Вычислено %: Br 74,77

Строение непредельного бромида устанавливается на основании перехода от него к адипиновой кислоте, как 1-бромциклогексен-1:



Устойчивость этого бромида (он, не изменяясь, перегоняется с хинолином) иллюстрирует трудность возникновения в цикле ацетиленовой или алленовых связей и определяет его роль в реакции не как промежуточного члена при переходе от дибромида к циклогексадиену.

Гидробромид Кросслея [10]

Этот гидробромид получен осторожным приливанием избытка 40%-ного раствора бромистого водорода в уксусной кислоте к циклогексадиену-1,3 при тщательном охлаждении. Выделенное вещество кипело при 80—80,5° (39 *мм*); Кросслей дает 74° (28 *мм*). Выход 80% от теории.

Бром присоединяется к нему и ведет к образованию трибромида, кипящего около 150° (15 *мм*):

0,3433 *г* вещ.: 0,6003 *г* AgBr
Найдено %: Br 74,40
$C_6H_9Br_3$. Вычислено %: Br 74,77

Без установления строения гидробромид был окислен перманганатом в количестве, рассчитанном на 4 атома кислорода. Реакция протекает чрезвычайно быстро и сопровождается разогреванием. Отделенный от перекиси марганца водный раствор продуктов окисления некоторое время кипятился с щелочью, затем сгущен до малого объема. Щелочной раствор разложен соляной кислотой, высушен и освобожден от HCl сначала на водяной бане, а затем в вакуум-эксикаторе. Сухой остаток измельчен и извлечен хлороформом.

Получилось кристаллическое тело, которое после кристаллизации из смеси хлороформа и лигроина плавилось при 93—94°.

0,1469 *г* вещ.: 0,2429 *г* CO_2; 0,0822 *г* H_2O
Найдено %: C 44,41; H 6,23
$C_6H_{10}O_5$. Вычислено %: C 44,44; H 6,17

Анализ серебряной соли: 0,2550 *г* вещ.: 0,1470 *г* Ag
Найдено %: Ag 57,64
$C_6H_8Ag_2O_5$. Вычислено %: Ag 57,42

Образовавшаяся двухосновная оксикислота перегоняется в вакууме при 19 *мм* около 240° с небольшим разложением. Крепкий раствор серной кислоты не отщепляет воду при нагревании.

Кросслей приписывает этому гидробромиду строение



предполагая, что присоединение бромистого водорода к циклогексадиену происходит по правилу Тиле. Такое толкование не согласно с приведенными выше данными. Окисление бромида с таким строением привело бы к α-оксиадипиновой кислоте, плавящейся при 151° [11]. Другое положение брома в цикле могло бы дать только β-оксиадипиновую кислоту, которая, являясь одновременно и γ-оксикислотой, известна лишь в виде γ-лактонокислоты [12]. Необычайная прочность гидроксила в полученной при окислении кислоте противоречит этому предположению и приводит к мысли, что гидробромид имеет другое строение, чем то, которое следует ему приписать, исходя из строения циклогексадиена-1,3, и является продуктом ненормально протекающей реакции присоединения бромистого водорода, сопровождающейся изомеризацией. Возможно, что и самый исходный углеводород не имеет того строения, которое вытекает для него из данных, полученных Гарриесом при окислении озоном. На возможность иного строения этого циклогексадиена было нами указано еще раньше [13].

Интересные свойства этого углеводорода в связи с отсутствием в нем оптической экзальтации заслуживают того, чтобы не прекращать начатого над ним исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, А. И. Горский. Ber., **41**, 2479, 1908; ЖРХО, **40**, 1388, 1908[74].
2. J. W. Brühl. Ber., **41**, 3718, 1908.
3. J. W. Brühl. Ber., **40**, 881, 1907.
4. J. F. Eykman. Ber., **25**, 3072, 1892.
5. R. Willstätter. Lieb. Ann., **317**, 232, 262, 1901.
6. G. Kraemer. A. Spilker. Ber., **29**, 557, 1896.
7. C. Harries, H. S. Neyman. Ber., **42**, 693, 1909.
8. A. Klages. Ber., **40**, 2362, 1907.
9. Н. Д. Зелинский, И. А. Целиков. Ber., **34**, 3255, 1901.
10. A. W. Grossley. J. Chem. Soc., **85**, 1421, 1904.
11. W. H. Ince. J. Chem. Soc., **67**, 159, 1895.
12. H. Leuchs, E. Möbis. Ber., **42**, 1229, 1909.
13. Н. Зелинский, А. Горский. Ber., **41**, 2487, 1908.

О ГЕМ-ДИМЕТИЛГЕКСАМЕТИЛЕНЕ

Совместно с Н. Н. ЛЕПЕШКИНЫМ

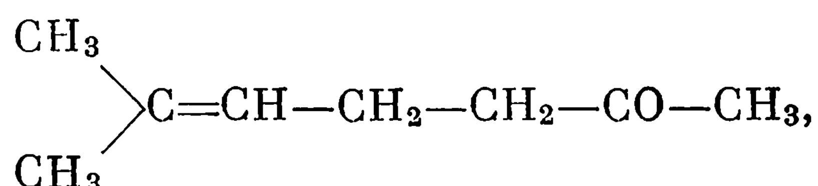
ЖРХО, 45, 613—616, 1913

Из Лаборатории органической химии Московского университета

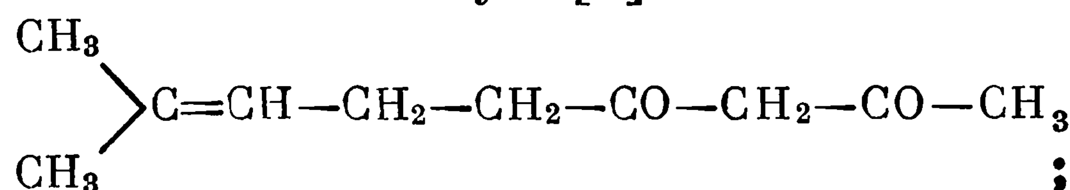
Среди замещенных гексаметиленов состава C_8H_{16} *гем*-диметилгексаметилен занимает особое положение; мы не можем его рассматривать как гексагидроароматический углеводород, да и получить его нельзя гидрогенизацией соответствующего бензольного углеводорода, так как такового не существует. Между тем сравнение его химических и физических свойств с тремя известными диметилгексагидробензолами нам казалось довольно важным. Настоящая работа была выполнена много лет назад, еще в 1904 г., в связи с нашим исследованием о дигидроизолавролене и дигидролавролене [1], и в настоящее время я беру данные, сюда относящиеся, из довольно обширного материала, касающегося циклических углеводородов, имеющегося в моем распоряжении и еще неопубликованного.

Прямой синтез *гем*-диметилгексаметилена осуществлен был также и Кросслеем [2], но иным путем, чем нами.

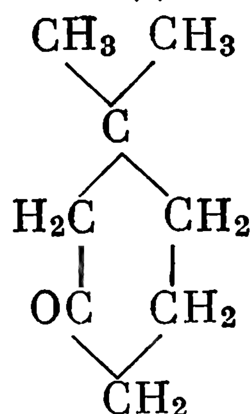
Мы исходили из метилгептенона



строение которого Верлей [3] подтвердил синтезом. Кетон этот получали разложением цитраля углекислым калием. Из метилгептенона переходили к 7-ацетил-2-метилгептен-2-ону-6 [4]



из последнего изомеризацией под влиянием серной кислоты получается 1,1-диметил-6-ацетилциклогексанон-5 [5], который гидролизом слабым раствором поташа превращается в *гем*-диметилциклогексанон строения



1,1-Диметилциклогексанол-5

12 *г* кетона были растворены приблизительно в 10 объемах эфира, и, после прибавления небольшого количества воды, в смесь вносился малыми порциями натрий. Время от времени, когда течение реакции становилось чересчур медленным, добавлялась вода. Всего было введено 9,2 *г* натрия в течение целого дня. Выделенный из эфирного раствора продукт при перегонке перешел в главной массе (10 *г*) при 185—186°, остаток закристаллизовался (вероятно, пинакон); при вторичной перегонке весь спирт перегнался при 185° (754 *мм*).

Константы 1,1-диметилциклогексанола-5 следующие: d_4^{18} 0,9071; n_D^{18} 1,4558, MR_D 38,34. Для алкоголя состава $C_8H_{16}O$ вычисленная MR_D 38,34.

Гем-диметилгексаметилен

8 *г* спирта нагревались при 100° в течение 3 час. с избытком иодистоводородной кислоты (уд. вес 1,96). Получено было 15 *г* сырого иодида, который, после просушки хлористым кальцием, при перегонке в вакууме (13 *мм*) в главной своей части (свыше 10 *г*) отошел при 100—102°.

Восстановлением иодида, растворенного в метиловом спирте, цинкпалладием [6] легко получается в хороших выходах углеводород со следующими константами т. кип. 119,2—119,7° (испр.): d_4^{16} 0,7843; d_4^{20} 0,7792; n_D^{16} 1,4320; найдено MR_D 37,02; вычислено для C_8H_{16} MR_D 36,82.

0,3095 *г* вещ.: 0,9707 *г* CO_2; 0,3968 *г* H_2O
Найдено %: C 85,52, H 14,24
C_8H_{16}. Вычислено %: C 85,71; H 14,29

Приведенные свойства *гем*-диметилгексаметилена вполне совпадают с константами углеводорода, полученного Кросслеем из диметилгидрорезорцина.

В строении нашего углеводорода не приходится сомневаться; принимая во внимание его довольно высокую температуру кипения, видно, что он не идентичен с дигидроизолавроленом [7]. Мы не можем не обратить внимания на то обстоятельство, что *гем*-диметилгексаметилен, несущий две метильные группы при одном атоме углеводорода, обладает более высоким уд. весом d_4^{20} 0,7792, хотя имеет ту же температуру кипения, что *м*- и *п*-диметилгексаметилены, которые были впервые одним [8] из нас синтезированы. Эти последние, как показали наши опыты, под влиянием исчерпывающего обромления в присутствии бромистого алюминия легко превращаются в соответствующие ароматические тетрабромиды. Для исследования полиметиленов гексаметиленового ряда важно было решить вопрос, как будет вести себя при таком обромлении *гем*-диметил-

гексаметилен. Оказалось, что при действии брома в присутствии бромистого алюминия этот углеводород дает чрезвычайно легко тетрабром-*n*-ксилол с т. пл. 256°. Для контроля был приготовлен тетрабромид непосредственно из *n*-ксилола; он дал т. пл. 256—257°, и смесь обоих тетрабромидов плавилась при той же температуре.

Такой результат можно объяснить только миграцией метильной группы в *n*-положение в условиях обромления. Мы не знаем, будет ли *гем*-диметилгексаметилен Кросслея давать тетрабромид, отвечающий *n*-ксилолу. Если да, то наши углеводороды, принимая во внимание близость их физических констант, должны быть идентичны между собой.

С.-Петербург, март 1913 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Н. Лепешкин. Lieb. Ann., **319**, 303, 1901.
2. A. W. Grossley. J. Chem. Soc., **1905**, 1487.
3. A. Verley. Bl. Soc. chim., [3], **17**, 175, 1897.
4. Ph. Barbier, G. Lesser, Bl. Soc. chim., [3], **17**, 749, 1897.
5. G. Lesser. Bl. Soc., chim., [3], **21**, 546, 1899.
6. Н. Д. Зелинский. Ber., **31**, 3203, 1898; ЖРХО, **30**, 340, 1898 [75].
7. Н. Д. Зелинский, Н. Лепешкин. Lieb. Ann., **319**, 318, 1901.
8. Н. Д. Зелинский. Ber., **28**, 781, 1895; Н. Д. Зелинский, С. Н. Наумов. Ber., **31**, 3206, 1898 [76].

О БИЦИКЛО-(0,1,3)-ГЕКСАНЕ

Совместно с М. И. УШАКОВЫМ

ЖРХО 56, 67—71, 1924

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

К простейшему бициклическому углеводороду, представляющему сочетание трех- и пятичленного колец, мы перешли, исходя из этилового эфира циклопентанонкарбоновой кислоты. Последний получен по Буво [1] конденсацией адипинового эфира под влиянием натрия. Далее мы убедились, что нет надобности для получения в чистом виде циклопентанонкарбонового эфира обрабатывать его едкой щелочью, а достаточно ограничиться фракционировкой под уменьшенным давлением, чтобы освободить его от небольшого количества адипинового эфира, не вошедшего в реакцию, кипящего на 14—15° выше кетоэфира. Последний с т. кип. 101—102° (11 *мм*) получался нами в количестве, отвечающем 80% от теории.

Восстановление циклопентанонкарбонового эфира

Буво [2], восстанавливая эфиры кетокислот (производные ацетоуксусного эфира), нашел, что они претерпевают при этом разрыв, и в результате образуются не ожидаемые гликоли, а первичные спирты. Это наблюдение, по-видимому, справедливо лишь для кетоэфиров нециклического строения.

Уже первый опыт восстановления циклопентанонкарбонового эфира привел нас к убеждению, что в данном случае разрыва кольца по месту карбонильной группы не наблюдается, и реакция идет главным образом в сторону образования гликоля, если работать в условиях, несколько иных, чем это описано у Буво.

Алкоголь должен быть абсолютно безводным и на приготовление его нужно обратить особое внимание.

Каждые 30 *г* кетоэфира растворялись в 320 *г* такого алкоголя, и к этому раствору, находившемуся в колбе с обратным холодильником, постепенно прибавляли 60—65 *г* натрия в маленьких кусочках, хранимых под бензолом. Для полного растворения натрия колба нагревалась затем на масляной бане до 120—130°. Продукт реакции разложен слабой серной кислотой, сульфат натрия отфильтровывался и промывался спиртом.

Водно-спиртовой раствор насыщался углекислым калием, и всплывший алкогольный слой просушен сплавленным поташом. По отгонке спирта продукт реакции извлекался эфиром и по удалении последнего подвергался фракционировке. Главная масса (45% теоретического выхода)

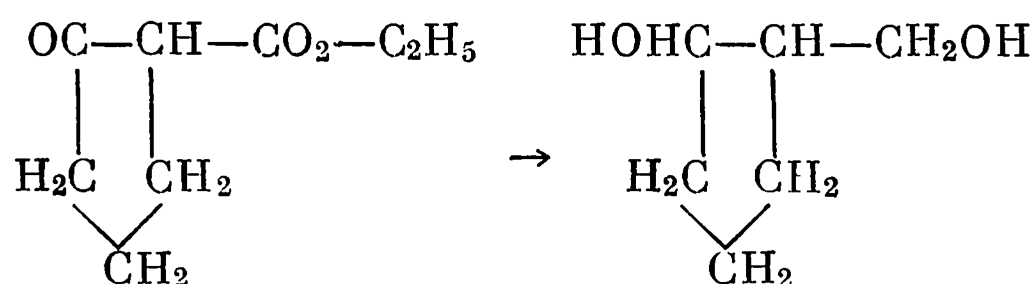
перешла при 136—137° (12 *мм*) и, как показал анализ, представляла ожидаемый циклический гликоль. Он легко растворим в воде и спирте и несколько труднее в эфире.

При анализе гликоля получено:

0,1647 *г* вещ.: 0,3757 *г* CO_2; 0,1526 *г* H_2O
Найдено %: C 62,14; H 10,36
$C_6H_{12}O_2$. Вычислено %: C 62,01; H 10,42

Остальные константы его таковы: d_4^{20} 1,0824; n_D^{20} 1,4771; найдено MR_D 30,37; вычислено для $C_6H_{12}O_2$ MR_D 30,76.

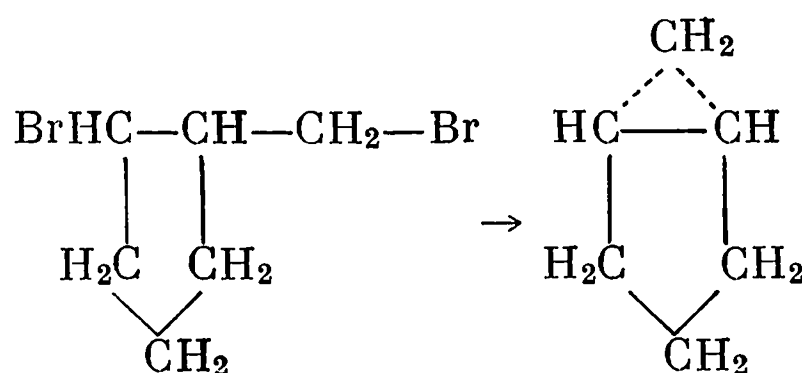
Переход от кетоэфира к гликолю, таким образом, осуществлен:



Для получения бромида мы действовали на гликоль трехбромистым фосфором, беря в реакцию одну молекулу первого на одну молекулу последнего, и такую смесь нагревали в запаянной трубке на водяной бане 12—14 час. Продукт реакции обрабатывался ледяной водой, и бромид извлекался эфиром; промытый водой и содой эфирный раствор высушивался хлористым кальцием и по удалении растворителя подвергался фракционировке; в главной массе, составлявшей выход в 65%, он перешел при 109—112° (16 *мм*). Следующие константы его определены: d_4^{20} 1,7556; n_D^{20} 1,5364; найдено MR_D 43,01; вычислено для $C_6H_{10}Br_2$ MR_D 43,12.

Дибромид представляет, по-видимому, смесь двух форм *цис-* и *транс-*, из которых одна менее постоянна. При долговременном хранении он темнеет, становится непрозрачным и уплотняется; перегонкой можно вновь получить его в чистом виде, причем в колбочке остается смолистый остаток.

Реакцией цинковой пыли на этот дибромид мы перешли к искомому углеводороду бицикло-(0,1,3)-гексану:



Смесь из 59 *г* дибромида, 185 *г* 80%-ного алкоголя и 75 *г* цинковой

пыли нагревалась 3 часа на водяной бане с обратным холодильником. Образовавшийся углеводород отогнан с водяным паром; вместе с ним перешла и небольшая часть непрореагировавшего дибромида. Промытый и высушенный углеводород кипел при 78—79,5° (745 *мм*) и показал n_D^{20} 1,4320. Такого углеводорода, совершенно свободного от следов дибромида, получено 12,2 *г*. Запах его характерный сладковатый.

Исходя из предположений, что в этом углеводороде может находиться некоторое количество непредельного углеводорода, мы обработали его 160 *мл* 1%-ного раствора перманганата при 0°.

Окисление шло довольно медленно и, когда весь перманганат был использован, оставшийся углеводород был отогнан с водяным паром. Он показал ту же т. кип. 78—79° (750 *мм*), имея следующие константы: d_4^{20} 0,8144; $d_4^{21,5}$ 0,8125 и $n_D^{21,5}$ 1,4309.

Чтобы решить вопрос, может ли весь углеводород окислиться при указанных условиях и не содержится ли в нем часть, более стойкая к перманганату, мы подвергли его дальнейшему окислению при 0°, прибавляя раствор перманганата небольшими количествами, и, когда после введения всего окисления (в общем введено в реакцию 2,6 *г*) в течение полуторачасового встряхивания, дальнейшего раскисления его не наблюдалось, избыток его был разрушен спиртом, и оставшийся углеводород, составлявший менее 50% общего количества, взятого в окисление, был отогнан с паром.

Температура кипения его 78,5—79,5° (740 *мм*); запах бензиновый с камфорным оттенком, сильно отличается теперь от запаха первоначально полученного углеводорода; брома не присоединяет. Отношение к брому особенно характерно: пары брома растворяются в углеводороде, и в течение долгого времени незаметно реакции присоединения или замещения.

Его константы: d_4^{20} 0,8178; d_4^{18} 0,8199; n_D^{18} 1,4326; найдено MR_D 26,00; вычислено для C_6H_{10} MR_D 25,51; инкремент +0,49.

Сравнивая свойства углеводорода, как первоначально полученного, так и оставшегося после двух последовательных окислений, видно, что они очень мало изменились:

	Т. кип., °С		d_4^{20}
До окисления	78—79,5 (745)	n_D^{20} 1,4320	—
После 1-го окисления . . .	78—79,5 (750)	$n_D^{21,5}$ 1,4309	0,8144
» 2 » » . . .	78,5—79,5 (740)	n_D^{18} 1,4326	0,8178

Столь малое изменение в физических свойствах говорит о том, что окислению подвергалась не примесь непредельного соединения к углеводороду, а сам бициклический углеводород, вернее, смесь двух его форм *цис-* и *транс-*, образовавшихся при действии цинка на дибромид.

Присутствие в нем изомера с этиленовой связью сказалось бы более высоким лучепреломлением, чем наблюдавшееся, которое должно было бы сильно понизиться после удаления непредельного углеводорода окислением, что на самом деле не наблюдается. Кроме того, удельный вес должен был бы стать гораздо бо́льшим, так как, удаляя примесь циклического углеводорода с этиленовой связью, мы повысили бы плотность оставшегося углеводорода более значительно, чем это имеет место на самом деле.

Таким образом, мы приходим к заключению, что и углеводород, непосредственно полученный из дибромида, представляет бициклическую форму, в состав которой входят два изомера: *цис*- и *транс*-бицикло-(0,1,3)-гексаны, из которых один легче окисляется.

Мы заняты в настоящее время исследованием вопроса, идентичен ли полученный нами бициклогексан с тем, образования которого можно ожидать, исходя из гексагидрорезорцина.

21 февраля 1924 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bouveault. Bl. Soc. chim., [3], 21, 1020, 1899.
2. L. Bouveault, G. Blanc. Bl. Soc. chim., [3], **31**, 1215, 1904.

ОБ 1,3-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЕ [77]

Совместно с С. Е. РЯХИНОЙ

Ber., 57, 1931, 1924

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Для исследования природы нафтеновых кислот нами была среди других продуктов синтезирована 1,3-диметилциклопентан-3-карбоновая кислота. Синтез проводился следующим образом. β-Метиладипиновая кислота, полученная окислением пулегона, была каталитически превращена в соответствующий кетон над окисью тория при 360—380° по прекрасному методу Сандерана [1], который, как мы нашли, применим и для получения циклических кетонов из соответствующих двухосновных кислот.

Для более удобного введения вещества в каталитическую трубку кислота была растворена при слабом нагревании в небольшом количестве метилового спирта (5 *г* спирта на 12 *г* кислоты). Этот раствор был подвергнут катализу над окисью тория. В катализате была получена опалесцирующая однородная жидкость, при взбалтывании которой с раствором едкого кали удалось отделить кислоту; остаток при разгонке дал две фракции с т. кип. 142—150 и 150—260°. Преобладающая по количеству первая фракция при повторном фракционировании дала погон 146—149°, который мы подвергли в обычных условиях непосредственному действию магниййметилиодида.

Таким образом, был получен 1,3-диметилциклопентанол-3 с т. кип. 70° (20 *мм*). Действием на алкоголь газообразного хлористого водорода на холоду был получен хлорид с т. кип. 134—136°, который был введен в реакцию с магнием и углекислотой. Полученная таким образом 1,3-диметилциклопентан-3-карбоновая кислота была обработана натрием в спиртовом растворе для удаления следов галоида. После удаления спирта кислота выделена с помощью серной кислоты. Температура кипения кислоты была 226—227° (746 *мм*).

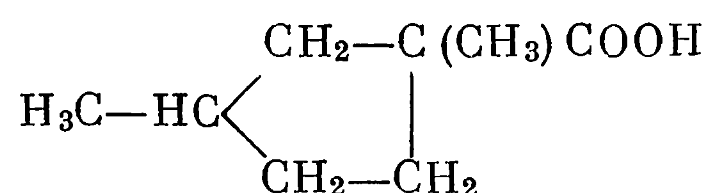
0,1943 *г* вещ.: 0,4809 *г* CO_2: 0,1744 *г* H_2O

Найдено %: C 67,48; H 10,04

$C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: C 67,55; H 9,55

Константы: d_4^{20} 0,9915; d_4^{20} 0,9899; n_D^{20} 1,4479; найдено MR_D 38,40; вычислено для $C_2H_{14}O_2$ MR_D 38,53; $\alpha_D = -7{,}7°$.

1,3-Диметилциклопентан-3-карбоновая кислота



по запаху напоминает очищенные нафтеновые кислоты; она изомерна с гептанафтенкарбоновой кислотой, но кипит значительно ниже последней (237—239°).

Действием аммиака на хлорид кислоты был получен амид. Перекристаллизованный из разбавленного спирта, он плавился при 95°. Зеленая медная соль легко растворяется в эфире и бензине и окрашивает их в сине-зеленый цвет.

4 октября 1924 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Senderens. Ann. Chim., [8], 28, 243, 1913.

О ПРОПИЛЦИКЛОБУТАНЕ ИЗ ЦИКЛОБУТИЛЭТИЛКЕТОНА

Совместно с Б. А. КАЗАНСКИМ

ЖРХО, 59, 659—661, 1927

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Исходным веществом для синтеза этого кетона служила циклобутанмонокарбоновая кислота [1] с т. кип. 88—89° (12 *мм*). Она была переведена в кетон следующим образом: 30 *г* циклобутанкарбоновой кислоты растворены в 67 *г* пропионовой кислоты с т. кип. 140—141° (1 моль : 3 моля), и раствор по каплям пропущен через стеклянную трубку, нагретую до 410—420° и заполненную кусочками катализатора [2], состоящего из смеси закиси марганца с окисью цинка. Продукт реакции промыт щелочью и извлечен эфиром; эфирная вытяжка высушена хлористым кальцием, эфир отогнан, и из продуктов реакции фракционированной перегонкой выделены диэтилкетон (т. кип. 101—102°), циклобутилэтилкетон (т. кип. 153—155°) и кипящая выше смесь, ближе не исследованная.

Циклобутилэтилкетона получилось 17 *г* (50,6% от теории). Чтобы иметь его в чистом виде, фракция 153—155° была переведена в семикарбазон, который после двух перекристаллизаций из метилового алкоголя плавился при 135—137°. Из семикарбазона кетон был выделен обратно нагреванием со щавелевой кислотой, отогнан с водяным паром, отделен, высушен поташом и перегнан. Оказалось, что он обладает следующими свойствами: т. кип. 154—155° (750 *мм*); n_D^{25} 1,4339; d_4^{25} 0,8934; найдено MR_D 32,65; вычислено для $C_7H_{12}O$ MR_D 32,34; инкремент молекулярной рефракции 0,31.

Для сравнения приведем константы циклобутилметилкетона [3], который имеет показатель преломления более низкий ($n_D^{19,3}$ 1,4322), а удельный вес более высокий (d_4^{20} 0,9020); инкремент молекулярной рефракции 0,37.

Пропилциклобутан

Пропилциклобутан получен из гидразона циклобутилэтилкетона по методу Кижнера [4]. Для получения гидразона 18 *г* кетона, 18 *г* 90%-ного гидразингидрата и 50 *мл* абсолютного спирта кипятились на масляной бане в течение 3 час. при 110—130°. После этого спирт отгонялся при температуре бани 130° (температура паров поднималась до 103°), а остаток высушен твердым едким кали, слит с него и малыми порциями — в колбе Клайзена, снабженной капельной воронкой,— разложен при 120—140° в присутствии 2 *г* твердого едкого кали и двух маленьких ку-

сочков глиняной тарелки, смоченных раствором нашатырной платины и затем прокаленных. Отогнавшееся вещество обработано разведенной уксусной кислотой, выделившийся углеводород промыт водой, отделен, высушен сплавленным поташом и дважды перегнан над металлическим натрием. Таким образом было получено 7 *г* углеводорода (44,5% от теории) со следующими свойствами: т. кип. 99—100° (736,2 *мм*); n_D^{19} 1,4119; d_4^{19} 0,7440; найдено MR_D 32,80; вычислено для C_7H_{14} MR_D 32,33; инкремент молекулярной рефракции 0,47.

0,0863 *г* вещ.: 0,2703 *г* CO_2; 0,1103 *г* H_2O
Найдено %: C 85,43; H 14,130
C_7H_{14}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

Углеводород не обесцвечивает щелочного раствора перманганата и брома, медленно растворяется в серной кислоте, содержащей 10% SO_3. С бромом и бромистым алюминием не дает кристаллического пербромида, что столь характерно для производных циклогексана.

При сравнении пропилциклобутана с углеводородами состава C_7H_{14}, принадлежащими к ряду циклопентана, получается следующая картина:

Пропилциклобутан . . . . . .Т. кип. 99—100° (736,2 *мм*); d_4^{19} 0,7440; n_D^{19} 1,4119
1,3-Диметилциклопентан [5] . .Т. кип. 91—91,5° (испр.); d_4^{24} 0,7410; n_D^{20} 1,4066
1,2-Диметилциклопентан [6] . .Т. кип. 92,7—93° (762 *мм*); d_4^{20} 0,7534; n_D^{20} 1,4126
1,1-Диметилциклопентан [6].. .Т. кип. 88° (762 *мм*); d_4^{20} 0,7547; n_D^{20} 1,4131
Этилциклопентан [7] Т. кип. 103—103,5° (испр.); d_4^{18} 0,7658; d_4^{20} 0,7642; n_D^{18} 1,4188

Значительная разница в удельных весах 1,2-диметилциклопентана и 1,3-диметилциклопентана объясняется, по-видимому, неодинаковым содержанием *транс*-формы в препаратах этих углеводородов в зависимости от условий синтеза. Это видно, например, из следующего сопоставления констант для 1,3-диметилциклопентана, полученного из диметиладипиновой кислоты: т. кип. 91—91,5° (испр.); d_4^{20} 0,74140; n_D^{24} 1,4066 и для оптически деятельного 1,3-диметилциклопентана, полученного из правовращающего диметилциклопентанола: т. кип. 90,5—91° (755 *мм*); d_4^{18} 0,7497; n_D^{18} 1,4110 [5].

28 марта 1927 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Кижнер. ЖРХО, 37, 507, 1906; W. H. Perkin jun. J. Chem. Soc., 51, 8, 1887.
2. Н. Д. Зелинский, Е. Ряхина. Ber., 57, 1932, 1924[78].
3. Н. Д. Зелинский, И. Ф. Гутт. Ber., 41, 2432, 1908[79].
4. Н. М. Кижнер. ЖРХО, 45, 973, 1913.
5. Н. Д. Зелинский. Ber., 35, 2679, 1902[80].
6. Н. М. Кижнер. ЖРХО, 40, 994, 1908.
7. Н. Д. Зелинский, И. Паппе. ЖРХО, 37, 625, 1905[81].

СИНТЕЗ БИЦИКЛО-(0,2,2)-ГЕКСАНА

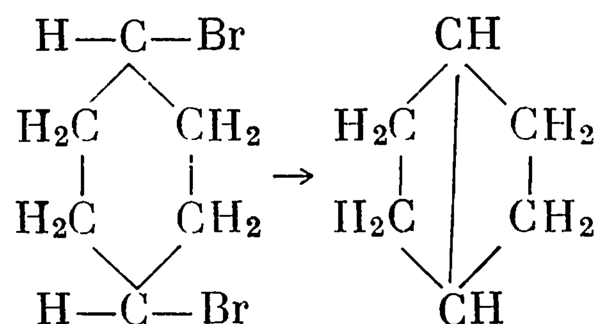
Совместно с К. А. КОЧЕШКОВЫМ

ЖРХО, 59, 663—670, 1927

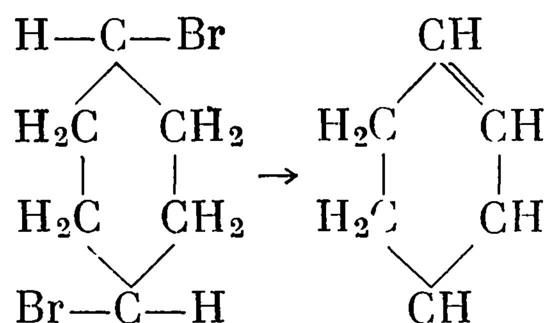
Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Задачей нашей было получение простейшего бициклического углеводорода, состоящего из двух четырехчленных циклов. Образование такой бициклической системы должно бы иметь место при отщеплении брома от 1,4-дибромциклогексана и слияния двух освободившихся таким образом валентностей в мостик, симметрично разделяющий шестичленное кольцо. Первые попытки к синтезу бицикло-(0,2,2)-гексана сделаны были Н. Д. Зелинским и С. С. Наметкиным [1] очень давно.

Действительно, при действии на 1,4-дибромциклогексан (жидкая *цис*-форма) металлическим натрием в абсолютном амиловом эфире переход к подобному углеводороду имеет место:



Для 1,4-дибромциклогексана кристаллического (*транс*-форма), очевидно, в силу условий пространственного характера, протекает под влиянием натрия иная реакция. Мы приходим здесь к циклогексадиену-1,3:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление циклогександиона-1,4

Исходным материалом в нашей работе являлся циклогександион-1,4, который мы и восстанавливали по указаниям Байера [2] в хинит. 280 *г* кетона было разбито на порции по 20 *г*. Каждые 20 *г* были растворены в 200 *мл* воды с добавлением 8 *г* двууглекислого натрия и помещены в высокие стеклянные цилиндры, охлаждаемые снаружи водой. Перед на-

чалом реакции пропускался ток углекислого газа, и постепенно, небольшими порциями, вводилось около 600 *г* 3%-ной свежеприготовленной амальгамы натрия. Восстановление велось одновременно в 5 цилиндрах, т. е. сразу подвергались восстановлению 100 *г* кетона. Во все цилиндры в течение всего хода реакции пропускался сильный ток углекислого газа, что служило одновременно как для создания необходимой слабокислой среды, так и для перемешивания жидкости. Конец восстановления определялся полным отсутствием свободного кетона. По окончании реакции раствор хинита был отделен от бикарбоната натрия, доведен 10%-ной серной кислотой до чуть кислой реакции, далее при помощи соды — до слабощелочной и выпарен досуха на водяной бане. Хинит экстрагировался при помощи спирта. Спирт удалялся отгонкой, а оставшаяся смесь *цис-* и *транс*-хинитов была перегнана в вакууме. Она кипит при 147° (20 *мм*). В приемнике мы получали белые кристаллы, не нуждающиеся в дальнейшей очистке. Из 280 *г* циклогександиона-1,4 мы получили 190 *г* хинита, кипящего при указанной выше температуре.

Цис- и *транс*-формы хинита, без разделения их, были подвергнуты бромированию. Эту операцию мы вели в толстостенных запаянных колбах при нагревании на водяной бане. В каждую колбу вводили 20 *г* хинита и 100 *мл* бромистоводородной кислоты, насыщенной при 0°. Продолжительность реакции была равна 1 часу. Продукт реакции — масло, отчасти кристаллы. По разбавлении водой и после сильного охлаждения смесью снега с солью бромистоводородная кислота была нейтрализована содой, и бромид был извлечен эфиром. По удалении эфира мы получили 373 *г* 1,4-дибромциклогексана (*цис-* и *транс*-форм), что составляет 94% теоретического выхода. Имея, таким образом, смесь дибромидов, мы обратили особое внимание на тщательное их разделение. *Транс*-бромид довольно значительно растворим в жидком *цис*-бромиде. Каждое новое вымораживание, которое мы производили путем многочасового охлаждения смесью снега с солью, ведет к выделению кристаллов *транс*-бромида. Чередуя вымораживание с отсасыванием на воронке Бюхнера и повторяя эту операцию 6 раз, нам удалось добиться того, что новое охлаждение не вызывало уже появления кристаллов *транс*-бромида.

Тем не менее, не полагаясь на вымораживание — метод разделения довольно несовершенный, мы подвергли жидкий бромид тщательной и многократной перегонке в вакууме. Фракции перегнанного бромида были подвергнуты новому вымораживанию, причем оказалось, что, помимо выделявшегося при этом кристаллического *транс*-бромида, жидкий бромид содержит в небольшом количестве примесь еще другого твердого бромида. Он был выделен, очищен многократной кристаллизацией от петролейного эфира и дал превосходно образованные иглы. Точка плавления их оказалась равной 40° и не изменилась при повторных кристаллизациях.

0,0793 *г* вещ.: 0,1231 *г* AgBr
Найдено %: Br 66,06
$C_6H_{10}Br_2$. Вычислено %: Br 66,07

Следовательно, мы имеем второй кристаллический изомер дибромида хинита. Разрыв цикла в условиях реакции трудно предположить, да и процентное содержание брома для дибромидов с открытой цепью значительно иное. Принимая во внимание возможность изомеризации, каковая, например, наблюдается при реакции бромистоводородной кислоты на гексагидрорезорцин, когда наряду с жидким 1,3-дибромциклогексаном образуется и *транс*-1,4-дибромциклогексан, по-видимому, мы имеем в дибромиде с т. пл. 48° твердую форму 1,2- или 1,3-дибромциклогексана.

Ввиду того что примесь этих твердых дибромидов изменяет в сторону повышения температуру кипения жидкого дибромида, мы, чередуя фракционировку и вымораживание, добились получения 100 *г* совершенно чистого жидкого *цис*-1,4-дибромида, не содержащего вовсе твердых изомеров. Он кипит при 111° (13 *мм*) и при 117° (22 *мм*) и имеет следующие константы: d_4^{20} 1,7650; n_D^{20} 1,5448; найдено MR_D 43,33; вычислено для $C_6H_{10}Br_2$ MR_D 43,24.

Действие на *цис*-1,4-дибромциклогексан металлического натрия

Реакцию превращения дибромида в углеводород мы ведем в среде абсолютного изоамилового эфира. Имея в виду избежать процесс восстановления, мы тщательно удалили из изоамилового эфира содержавшийся в нем изоамиловый алкоголь и следы влаги. Для этого изоамиловый эфир в течение одного месяца стоял над пластинками металлического натрия и затем в течение 7 дней с обратным холодильником кипятился над натрием и над ним же был перегнан. Таким образом, мы получили абсолютный изоамиловый эфир.

В 550 *мл* полученного таким образом амилового эфира была введена тонкая натриевая проволока в количестве 40 *г* (двойное против теории количество) и туда же прибавлено 100 *г* жидкого дибромциклогексана. Колба была соединена с длинным металлическим обратным холодильником (необходимо хорошее охлаждение вследствие крайней летучести образующегося углеводорода). Холодильник через хлоркальциевую трубку был соединен с промывной склянкой, содержащей щелочный раствор пирогаллола для предотвращения окисления кислородом воздуха углеводорода, конденсирующегося в холодильнике. В начале реакции наблюдалось слабое саморазогревание, вскоре прекратившееся. Тогда реакционная смесь была нагрета на масляной бане до 170—180° в течение 8 час. Продукт реакции отогнан с масляной бани (дефлегматор Вигре длиной 75 *см*) и перешел в пределах 58—80° в количестве 27 *г*. Выход сырого продукта равен 80% от теории. Углеводород был высушен хлористым каль-

цием и подвергнут с тем же дефлегматором фракционировке над натрием:

58—76,5°	около 3 *г*	732 *мм*
76,5—78,5°	около 3 »	
78,5—79,5°	19 »	

Остаток в колбе около 2*г*

Главный продукт реакции имеет следующие константы: т. кип. 78,5—79,5° (732 *мм*); n_D^{19} 1,4475; d_4^{19} 0,8245; найдено MR_D 26,61; вычислено для C_6H_{10} MR_D 25,51; инкремент 1,1.

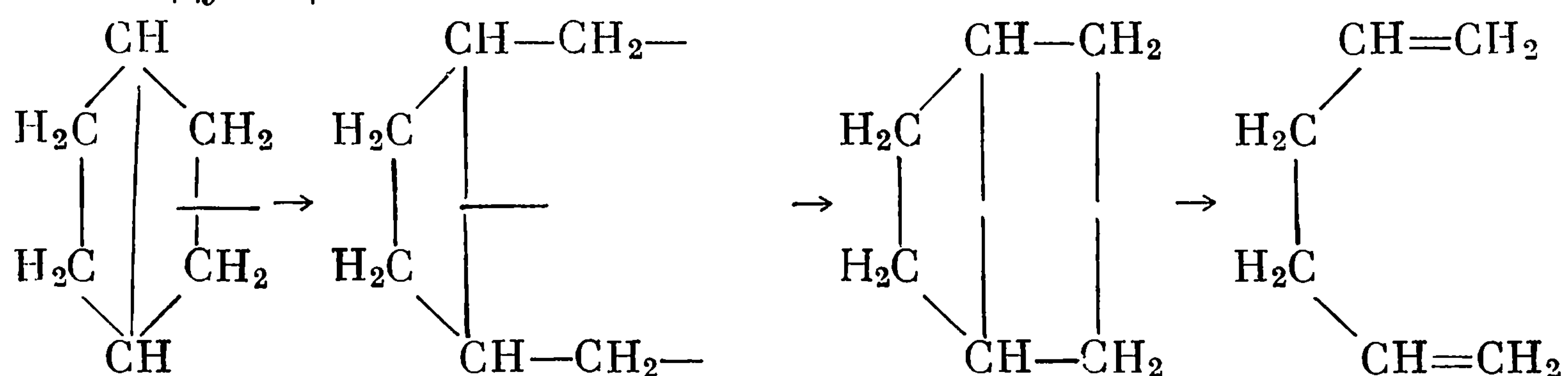
0,0817 *г* вещ.: 0,2637 *г* CO_2; 0,0863 *г* H_2O

Найдено %: C 88,02; H 11,81

C_6H_{10}. Вычислено %: C 87,72; H 12,28

Следовательно, мы имеем углеводород состава C_6H_{10} с инкрементом 1,1. Соединения, содержащие два четырехчленных цикла в молекуле, должны теоретически иметь инкремент $0{,}53 \times 2 = 1{,}06$, что и соответствует бициклогексану, к получению которого мы и стремились. Он легко окисляется раствором перманганата. Присоединяет бром, давая почти исключительно жидкий дибромид. Углеводород этот при действии конц. серной кислоты на раствор его в алкоголе (чувствительная и характерная реакция на циклогексадиен) [3] ни красно-фиолетового, ни синего окрашивания не дает. Следовательно, присутствия в нем даже следов циклогексадиена предположить нельзя. Низшая фракция 58—76,5° была подвергнута фракционировке над натрием и в главной своей части перешла при 57—58,5° (737 *мм*); n_D^{20} 1,4009; d_4^{20} 0,6940; точка кипения гексадиена-1,5 (диаллил) 57,8° (744 *мм*); n_D^{20} 1,4010; d_4^{20} 0,6880.

Следовательно, низшая фракция состоит главным образом из гексадиена-1,5. Она, подобно последнему, присоединяет 4 атома брома и дает смесь бромидов, разделенных кристаллизацией из эфира. Их т. пл. 53—54° и 64—65°, т. е. вполне соответствует температурам плавления двух изомерных тетрабромгексанов, получаемых из диаллила. Таким образом, в некоторой, весьма небольшой, своей части бицикло-(0,2,2)-гексан претерпевает последовательный разрыв в четырехчленных своих кольцах согласно следующей схеме:



Действие на *транс*-1,4-дибромциклогексан металлического натрия

К 500 *мл* абсолютного изоамилового эфира прибавлено 35 *г* натрия в виде тонкой проволоки (полуторное против теории количество) и туда

же прибавлено 115 *г* кристаллического 1,4-дибромциклогексана (т. пл. 114°). Смесь нагрета в течение 8 час. на масляной бане до 170—180° в условиях предыдущего опыта. Во время реакции замечается небольшое выделение газообразных углеводородов, горящих коптящим пламенем, чего не замечалось при действии натрия на жидкий *цис*-дибромид. По окончании реакции углеводород отогнан на масляной бане с тем же дефлегматором, что и в первом случае, и перешел в пределах 58—80°. Количество углеводорода равно 25 *г*, т. е. выход на сырой продукт составляет 64% от теории. После высушивания над хлористым кальцием углеводород был перегнан над натрием:

58—75°	736 *мм*	6 *г*	$n_D^{18,5}$	1,4171	
75—78°		4 »	$n_D^{18,5}$	1,4541	
78—79°		4,5 »	$n_D^{18,5}$	1,4603	
79—80°		8 »	$n_D^{18,5}$	1,4628	Остаток в колбе 2,5 *г*

Низшая фракция была подвергнута затем повторной перегонкс. Фракция четвертая, представляющая отборную часть главного продукта реакции, имеет следующие константы: т. кип 79—80° (736 *мм*); $n_D^{18,5}$ 1,4628; $d_4^{18,5}$ 0,8340; найдено MR_D 27,06; вычислено для $C_6H_8(F_2)$ MR_D 26,78.

0,0979 *г* вещ.: 0,3214 *г* CO_2; 0,0930 *г* H_2O

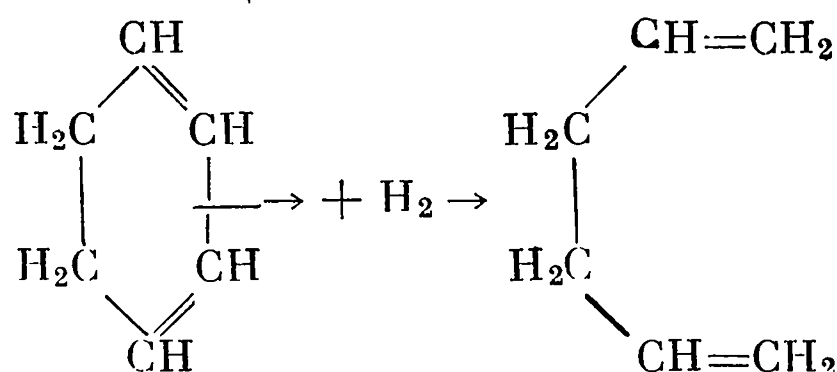
Найдено %: 89,52; H 10,63

C_6H_8. Вычислено %: C 89,93; H 10,07

Излишек водорода объясняется наличием некоторого количества продуктов восстановления. Сравнивая этот углеводород с циклогексадиеном 1,3 [4], полученным действием хинолина на 1,2 дибромциклогексан, видно, насколько близки они по своим свойствам: т. кип. 80,5° (испр.); d_4^{15} 0,8423; d_4^{20} 0,8376; n_D^{20} 1,4700; MR_D 26,66.

По отношению к брому в хлороформенном растворе углеводород ведет себя так же, как циклогексадиен-1,3 Зелинского и Горского [4], а именно: только одна молекула брома присоединяется легко; самый же незначительный избыток брома против этого количества оставляет на долгое время углеводород окрашенным. По испарении хлороформа выделяются кристаллы, которые после перекристаллизации из бензина дали т. пл. 99—100°. То же самое наблюдалось при действии хлороформенного раствора брома на циклогексадиен-1,3. И там в результате реакции получался дибромид с т. пл. 99—100°. Одна капля полученного нами углеводорода с конц. серной кислотой и алкоголем дает темносине-фиолетовое окрашивание, свойственное только циклогексадиену-1,3. Если облить несколько капель этого углеводорода 0,5 *мл* азотной кислоты (уд. вес 1,4) и взболтать, то постепенно наступает образование красящего вещества цвета синего индиго, которое, растворяясь в избытке углеводорода, со-

общает ему красивый темносиний оттенок. Эта реакция также свойственна только циклогексадиену-1,3 [5]. Следовательно, в результате действия на *транс*-1,4-дибромциклогексан металлическим натрием мы получаем главным образом циклогексадиен-1,3. Низшая фракция 58—74° (736 *мм*) образуется в данном случае в гораздо большем количестве, чем при реакции с *цис*-1,4-дибромидом. Перегнанная вторично, кипит при 58—58,5° (739 *мм*); $n_D^{19,5}$ 1,4007; $d_4^{19,5}$ 0,5895. Присоединяя бром, дает смесь тетрабромидов с т. пл. 53—54 и 64—65°, т. е. представляет гексадиен-1,5 (диаллил). Возникновение его можно объяснить восстановлением части циклогексадиена с разрывом кольца по схеме:



Стереоизомерные 1,4-дибромциклогексаны неодинаково ведут себя при взаимодействии их с натрием: *цис-форма дает бицикло-(0,2,2)-гексан*; побочным продуктом, в небольшом количестве образующимся, является-гексадиен-1,5 (диаллил). Циклогексадиен совсем не образуется. *Транс-форма бициклогексана не дает, но, отщепляя две молекулы бромистого водорода, превращается в циклогексадиен-1,3*; побочным продуктом и здесь, и даже в большем количестве, наблюдаем образование диаллила. Не исключена возможность, что *цис*-форма потому, кроме бициклогексана, дает еще и диаллил, что нам не удалось вполне освободить *цис*-дибромид от примеси к нему *транс*-дибромида.

Интересно сопоставить константы трех изомерных углеводородов: циклогексена, бицикло-(0,1,3)-гексана и бицикло-(0,2,2)-гексана.

Циклогексен* 83,5° (испр.); d_4^{20} 0,8098; $n_D^{18,5}$ 1,4465
83,5° (испр.); d_4^{20} 0,8099; n_D^{20} 1,4460

Бицикло-(0,1,3)-гексан [6] 78,5—79,5° (740*мм*); d_4^{20} 0,8178; n_D^{18} 1,4326

Бицикло-(0,2,2)-гексан 78,5—79,5° (732 *мм*); d_4^{19} 0,8245; n_D^{19} 1,4475

28 марта 1927 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, С. С. Наметкин. ЖРХО, **35**, 1007, 1903[82].
2. A. Baeyer. Lieb. Ann., **278**, 92, 1894.
3. Н. Зелинский, А. Горский. Ber., **41**, 2484, 1908.
4. Н. Зелинский, А. Горский. ЖРХО, **40**, 1392, 1908[83].
5. A. W. Grossley. J. Chem. Soc., **85**, 1470, 1904.
6. Н. Д. Зелинский, М. И. Ушаков. Bl. Soc. chim., **35**, 484, 1924.

* По моим определениям, полученным действием алкогольного едкого кали на иодциклогексан и действием цинковой пыли и водного спирта на *о*-дибромциклогексан.— *Н. З.*

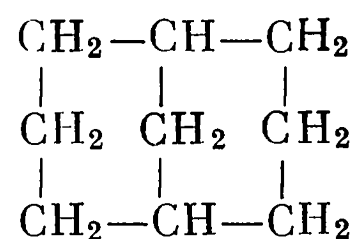
СИНТЕЗ БИЦИКЛОНОНАНА И ОТНОШЕНИЕ ЕГО К ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМУ КАТАЛИЗУ

Совместно с П. Г. ИВАНОВЫМ

Уч. зап. МГУ, **151**, 31—35, 1951

Из Лаборатории органической химии им. Н. Д. Зелинского
Кафедра органического катализа

В связи с изучением отношения бициклических углеводородов к дегидрогенизационному катализу [11] представлялось интересным выяснить, как будет вести себя бициклононан в контакте с платиной. Сравнительная легкость образования, а также устойчивость его производных объясняются тем, что пространственная формула бициклононана допускает такое расположение 9 атомов углерода, при котором полностью отсутствует напряжение:



Синтез бициклононана был впервые осуществлен Меервейном [2], получившим этот углеводород сложным синтетическим путем. Строение полученного углеводорода достаточно надежно обосновано автором при исследовании различных химических превращений.

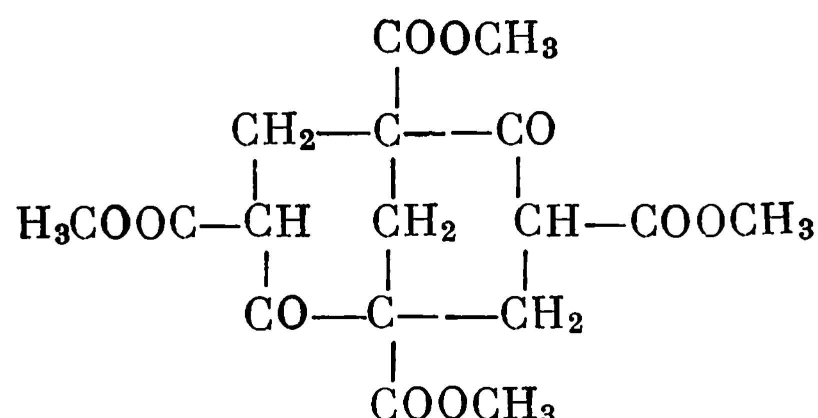
В нашей работе при синтезе таких промежуточных продуктов, как бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбоновый эфир, диметиловый эфир бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбоновой-1,3,5,7 кислоты (I), бицикло-(1,3,3)-нанандиона-2,6, мы, с небольшими отклонениями, пользовались методикой Меервейна.

В дальнейшем из бицикло-(1,3,3)-нонандиона-2,6 мы получили не описанный ранее бицикло-(1,3,3)-нонандигидразон-2,6 и от него при помощи реакции Кижнера перешли к бициклононану.

Физико-химические свойства полученного нами углеводорода полностью совпадали со свойствами углеводорода, описанного Меервейном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбонового эфира



Смесь 132 *г* (4 моля) малонового эфира и 60 *г* (3 моля) 40%-ного формальдегида охлаждалась до 0°. В смесь затем вводились 2,5 *г* пиперидина и спирт до получения прозрачного раствора. Раствор выдерживался 12 час. при 0°, 24 час. при комнатной температуре и 48 час. в термостате при 36°.

Продукт реакции промывался водой, разбавленной серной кислотой, снова водой и высушивался над сернокислым натрием. От высушенного продукта реакции в вакууме отгонялись спирт и непрореагировавший эфир. После отгонки примесей в колбе оставался густой прозрачный продукт реакции, состоящий из смеси 2 молей метиленмономалонового и 1 моля метилендималонового эфиров.

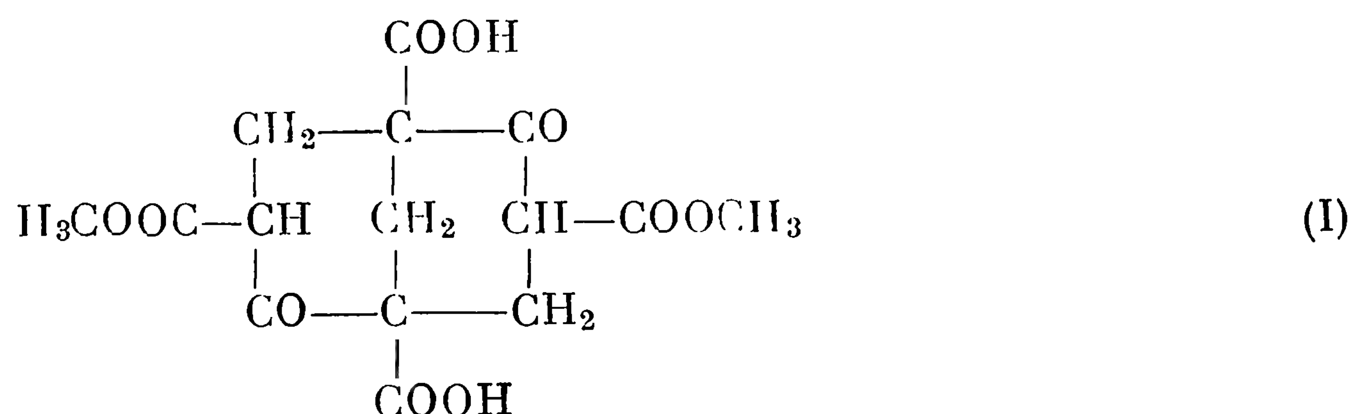
220 *г* продукта конденсации смешивались с метилатом натрия (352 *мл* сухого метанола и 28,6 *г* натрия) и нагревались в течение 8 час. на водяной бане в колбе с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. После этого из реакционной смеси оттонялись метанол и метиловый эфир угольной кислоты. Затвердевший остаток растворялся в ледяной воде.

Из полученного раствора эфиром извлекались нейтральные составные части, а затем при пропускании углекислоты осаждался бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбоновый эфир. Иногда он выпадал уже при извлечении нейтральных составных частей.

Кристаллический эфир отфильтровывался, промывался водой и выкристаллизовывался из бензола.

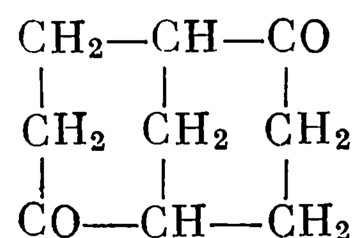
При перекристаллизации из спирта получалось 30 *г* (22% теоретического выхода) кристаллического эфира. Т. пл. 163°, т. пл. по Меервейну [2] 163°.

Получение диметилового эфира бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбоновой 1,3,5,7-кислоты (I)



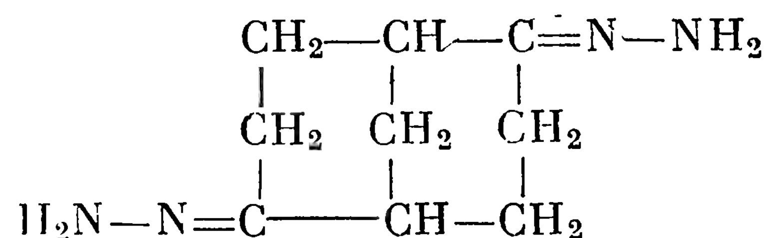
10 *г* бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбонового эфира нагревались с 20 *г* кристаллического гидрата окиси бария [$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$] и 100 *мл* воды в течение 1 часа при 105° и сильном перемешивании. Выпавшая бариевая соль отфильтровывалась, промывалась водой и разлагалась 0,8 *N* соляной кислотой. Выделяющаяся кристаллическая кислота отфильтровывалась, промывалась водой и перекристаллизовывалась из спирта. Выход 95% от теорет. Выход снижался при разложении бариевой соли концентрированной или очень разбавленной соляной кислотой. Температура плавления кислоты (с выделением CO_2) 202—203°. По данным Меервейна, т. пл. 205—207° (с выделением CO_2)

Получение бицикло-(1,3,3)-нонандиона-2,6



10 *г* диметилового эфира бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбоновой-1,3,5,7-кислоты (I) смешивались с 8 *мл* воды в кварцевой колбе и помещались в автоклав с 125 *мл* воды, который затем нагревался до 200° при давлении в 10 *атм* в течение 30 мин. Остывший до 60° автоклав вскрывался, горячий водный раствор бициклононандиона сливался в стакан, в котором он и закристаллизовывался при охлаждении. Выход в кварцевой посуде — количественный; в посуде из простого стекла шло более глубокое расщепление с выделением смолы и угля. Бициклононандион перекристаллизовывался из бензола. Т. пл. 141°; по данным Меервейна, т. пл. 141°.

Получение бицикло-(1,3,3)-нонандигидразона-2,6



Получение бицикло-(1,3,3)-нонандигидразона-2,6 проводилось с насыщенным раствором бицикло-(1,3,3)-нонандиона-2,6 в сухом метиловом спирте. 10 *г* бицикло-(1,3,3)-нонандиона-2,6 растворялись в метиловом спирте и охлаждались до 0°. После охлаждения в реакционную смесь вводились 7,5 *г* гидразингидрата. Реакционная смесь нагревалась 3 часа на кипящей водяной бане с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой.

После этого спирт и избыток гидразингидрата отгонялись в вакууме (на кипящей водяной бане). После отгонки спирта и гидразингидрата выкристаллизовывался бицикло-1,3,3-нонандигидразон-2,6 (не описан в литературе).

По реакции Кижнера мы осуществили перевод его в бициклононан. Меервейн получил бициклононан разложением бицикло-(1,3,3)-нонандисемикарбазона по методике Кижнера — Вольфа.

Разложение бицикло-(1,3,3)-нонандигидразона-2,6

Разложение производилось в колбе Вюрца, соединенной с несколькими сильно охлажденными приемниками, обеспечивающими быструю конденсацию выделяющегося в вакууме бициклононана. Бицикло-(1,3,3)-нонандигидразон-2,6 растирался в тонкий порошок и смешивался с небольшим количеством истолченного едкого кали и с небольшим количеством платинированного угля. Смесь вводилась в колбу Вюрца, которая затем соединялась с системой охлажденных приемников. После этого включался вакуумный насос и начинался осторожный обогрев колбы. Около 100° внезапно начиналось разложение дигидразона, которое протекало бурно и заканчивалось в несколько секунд. В приемники отгонялся кристаллический бициклононан с примесью жидкого дистиллята; из дистиллята бициклононан извлекался спиртом. Спиртовой раствор бициклононана затем перегонялся. Бициклононан весь отгонялся с первой небольшой порцией спирта и поступал в приемник с водой, где и выделялся в виде белоснежной массы, очень трудно фильтрующейся. Бициклононан извлекался из воды эфиром; эфирный раствор промывался водой и высушивался над сернокислым натрием. Затем эфир отгонялся, а бициклононан нагревался

2 часа над металлическим натрием и после этого сублимировался. Выход 40% от теоретического. В заплавленном капилляре бициклононан начинал плавиться при 140°. По Меервейну, бициклононан, перекристаллизованный из ледяной уксусной кислоты или из метилового спирта, плавится при 145—146°. Другие свойства полученного нами препарата бициклононана совпадали с приведенными Меервейном.

Дегидрогенизация бициклононана

Прибор для дегидрогенизации представлял собой стеклянную трубку диаметром 1 *см*. В средней части трубки 30 *см* ее заполнялось слоем платинированного угля. На концах трубки имелись стандартные шлифы для присоединения колбочек, объемом 20—25 *мл*. Колбочки в процессе работы можно было менять местами для повторного проведения над катализатором.

При нагревании маленькой электрической печью до температуры сублимации бициклононана последний в токе водорода вводился в трубку с катализатором, нагретым до 310°. Катализат собирался в приемник, охлажденный до —18°.

Бициклононан нагревался в колбе до 120°; за 10 час. над катализатором проводилось 8 *г* бициклононана. При такой подаче бициклононана в трубку с катализатором в приемник поступала жидкая часть катализата и неизмененный бициклононан, который частью закристаллизовывался на холодных стенках трубки. При осторожном обогреве другой маленькой электрической печью он снова сублимировался и поступал в приемник. Из приемника весь катализат перегонялся в колбу, которая затем снималась, переносилась на шлиф передней части трубки, и катализат повторно пропускался над платинированным углем в прежних условиях.

Из катализата, полученного после трехкратного проведения над платинированным углем, посредством фракционировки было выделено 1,5 *мл* углеводорода, перегоняющегося при 155—159°; n_D^{20} 1,4872; d_4^{20} 0,8898; найдено MR_D 38,82; вычислено для C_9H_{12} MR_D 40,16.

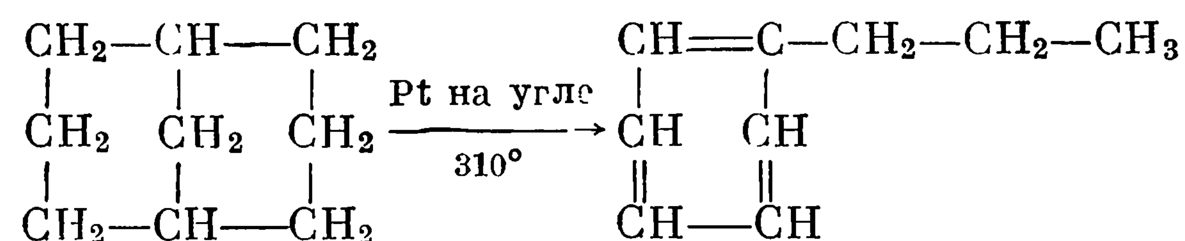
Выделенный углеводород подходит по константам к *н*-пропилбензолу: т. кип. 158° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 0,8617.

Расхождение в константах, возможно, вызвано тем, что нам не удалось нацело освободиться от незначительной примеси бициклононана к полученному углеводороду. Поэтому мы произвели идентификацию нашего углеводорода получением из него пентабромпропилбензола.

Полученный по обычной методике и перекристаллизованный из спирта пербромид плавился при 96° и представлял собой пентабромпропилбензол. По литературным данным, пентабромпропилбензол плавится при 96—97°.

Кристаллическая часть катализата состояла из неизмененного бициклононана.

Таким образом, бициклононан при контакте с платиной на угле при 310° дегидрируется с трудом с разрывом одного из циклов. Образование *н*-пропилбензола из бициклононана в условиях дегидрогенизационного катализа имело место в результате размыкания одного из двух гексаметиленовых ядер бициклононана с одновременно протекающей дегидрогенизацией второго ядра:



Выводы

1. Установлено, что бициклононан может быть получен разложением бицикло-(1,3,3)-нонандигидразона-2,6 по реакции Кижнера.

2. Исследовано отношение бициклононана к дегидрогенизационному катализу в присутствии платинированного угля при 310°. Установлено, что в этих условиях бициклононан дегидрируется с трудом, причем дегидрогенизации подвергается одно из гексаметиленовых ядер с одновременным размыканием другого гексаметиленового ядра.

15 ноября 1950 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 44, 3122, 1911; 45, 367, 3678, 1912; 56, 1250, 1923[84].
2. H. Meerwein. Lieb. Ann., 398, 196, 1913.

СИНТЕЗ СПИРО-(5,5)-УНДЕКАНА

Совместно с Н. В. ЕЛАГИНОЙ

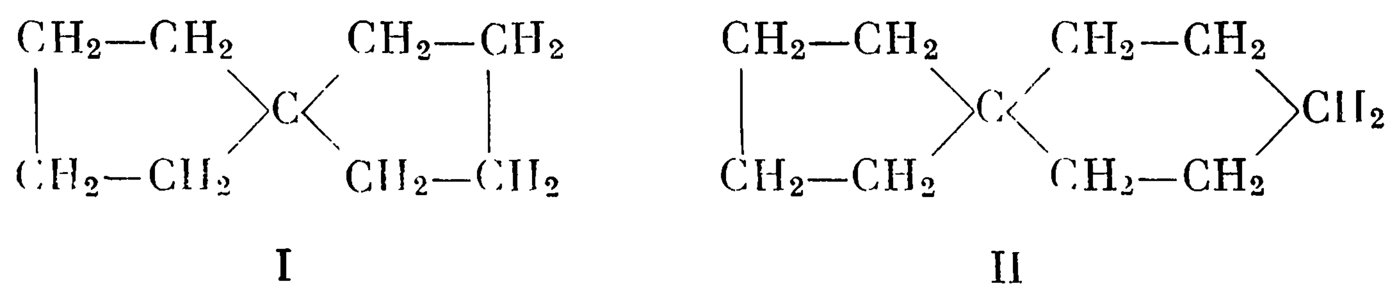
ДАН СССР, **87**, № 5, 755—758, 1952

Из Лаборатории органической химии им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Область циклических углеводородов, содержащих четвертичный атом углерода в цикле, обследована мало. Методы синтеза углеводородов такого строения весьма ограничены, что делает их трудно доступными соединениями.

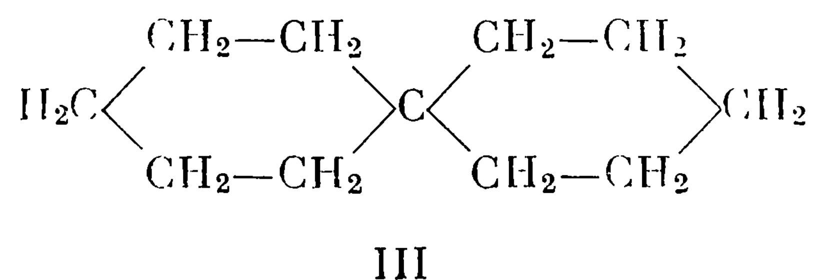
Нас давно интересуют синтез углеводородов, содержащих четвертичный атом углерода, общий двум циклам (спиранов), и изучение их химических и физических свойств.

Ранее нами было синтезировано два представителя простейших спирановых углеводородов — спиро-(4,4)-нонан (I) [1] и спиро-(4,5)-декcан (II) [2, 3]



и изучены их каталитические превращения в присутствии платинированного угля.

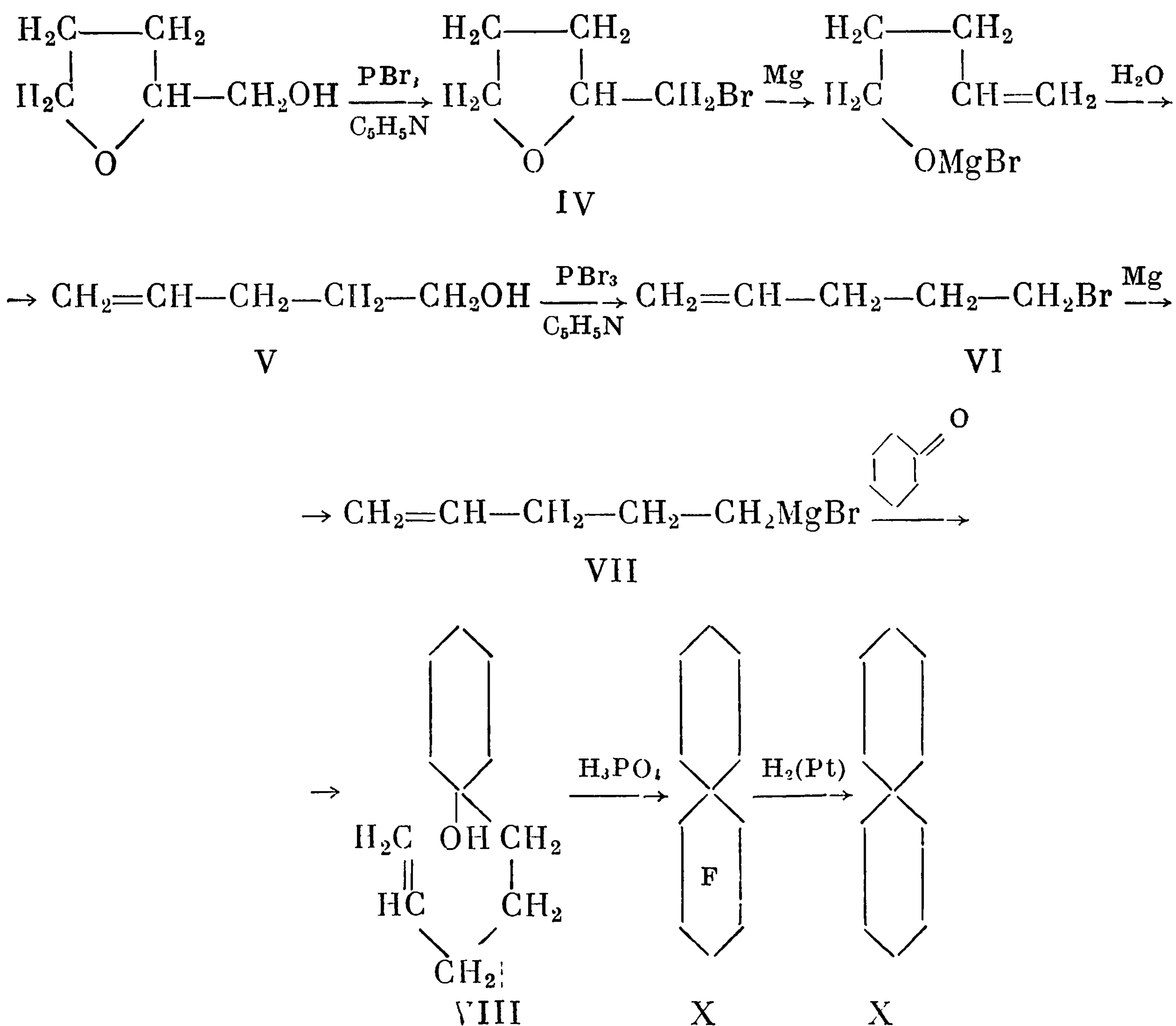
В настоящей работе мы сообщаем о синтезе следующего представителя простейших спирановых углеводородов: спиро-(5,5)-ундекана (III)



построенного из двух циклогексановых колец, связанных общим обоим циклам четвертичным атомом углерода.

Спиро-(5,5)-ундекан был синтезирован Норрисом [4] в 1926 г. Однако предложенный им метод синтеза этого углеводорода весьма сложен, а выход ряда промежуточных продуктов очень велик.

Спиро-(5,5)-ундекан был синтезирован нами следующим путем:



Мы исходили из тетрагидрофурфурилбромида (IV), полученного при действии трехбромистого фосфора в присутствии пиридина на тетрагидрофурфуриловый спирт. При взаимодействии бромида (IV) с магнием в среде эфира был получен пентен-4-ол-1 (V), который действием трехбромистого фосфора в присутствии пиридина превращался в 5-бромпентен-1 (VI). Конденсацией магнийорганического соединения (VII), приготовленного из магния и 5-бромпентена-1 (VI), с циклогексаноном был получен третичный спирт — 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанол-1 (VIII). При циклодегидратации спирта (VIII) при помощи фосфорной кислоты был получен непредельный бициклический углеводород — спиро-(5,5)-ундецен (IX) (положение двойной связи не определялось). Спиро-(5,5)-ундецен (IX) подвергался каталитическому восстановлению в присутствии платинированного угля в спиро-(5,5)-ундекан (X).

Полученный нами спиро-(5,5)-ундекан представляет собой довольно подвижную жидкость с терпенным запахом. Константы спиро-(5,5)-унде-

кана следующие: т. кип. 209—210° при 730 *мм*; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 0,8785; найдено MR_D 48,80; вычислено для $C_{11}H_{20}$ MR_D 48,60.

Ниже мы приводим для сравнения физические свойства синтезированных нами спирановых углеводородов.

	Т кип.	d_4^{20}	n_D^{20}
Спиро-(4,4)-нонан [1] . . .	156,2—156,7°/748 *мм*	0,8631	1,4618
Спиро-(4,5)-декан [3] . . .	185—186°/769 *мм*	0,8766	1,4698
Спиро-(5,5)-ундекан	209—210°/730 *мм*	0,8785	1,4750

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофурфурилбромид получен действием трехбромистого фосфора в присутствии пиридина на тетрагидрофурфуриловый спирт. Т. кип. 70° при 22 *мм*; выход 70% от теории.

Литературные данные: т. кип. 69—70° при 22 *мм* [5]; т. кип. 60—65° при 13 *мм* [6].

Пентен-4-ол-1 получен из тетрагидрофурфурилбромида и магния в среде сухого эфира. Т. кип. 137—138° при 752 *мм*; выход 56% от теории.

Литературные данные: т. кип. 136—138° при 750 *мм* [6]; т. кип. 134—137° при 751 *мм* [7]; т. кип. 134—137° [8].

5-Бромпентен-1 получен при действии трехбромистого фосфора в присутствии пиридина на пентен-4-ол-1. Т. кип. 125—127° при 733 *мм*; выход 67% от теории.

Литературные данные: т. кип. 125—129° [7]; т. кип. 125,5—127° [9].

1-(Пентен-4-ил-1)-циклогексанол-1. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещалось 7,3 *г* (0,3 *г-атома*) магния в стружках и 60 *мл* абсолютного эфира. Включалась мешалка, и из капельной воронки медленно добавлялся раствор 44,7 *г* (0,3 моля) 5-бромпентена-1 в 60 *мл* абсолютного эфира. Добавление 5-бромпентена-1 проводилось с такой скоростью, чтобы эфир слабо кипел, и продолжалось в течение 2 час. Для завершения реакции реакционная смесь кипятилась в течение 40 мин. на водяной бане.

К охлажденной льдом реакционной смеси по каплям добавлялся раствор 29,5 *г* (0,3 моля) свежеперегнанного циклогексанона в 60 *мл* абсолютного эфира. Добавление кетона продолжалось в течение 1 часа. На следующий день продукт реакции при охлаждении льдом разлагался водным раствором хлористого аммония. Эфирный слой отделялся и водный слой экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные растворы промывались водой, 3%-

ным раствором соды, опять водой и высушивались над безводным сернокислым натрием. Эфир отгонялся и остаток фракционировался в вакууме.

Получено 31,2 *г* 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанола-1. Выход 61,8% от теории.

Константы 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанола-1 следующие: т. кип. 80° при 2 *мм*: n_D^{20} 1,4784; d_4^{20} 0,9160; найдено MR_D 52,03; вычислено для $C_{11}H_{20}$ (F) MR_D 51,86.

Найдено %: C 78,40, 78,38; H 12,07, 11,98
$C_{11}C_{20}O$. Вычислено %: C 78,51; H 11,98

1-(Пентен-4-или-1)-циклогексанол-1 представляет собой бесцветную густую жидкость с пряным запахом.

Циклодегидратация 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанола-1. В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещалось 10 *г* (0,06 моля) 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанола-1 и 40 *мл* фосфорной кислоты (уд. вес 1,7). При смешении наблюдалось слабое разогревание реакционной смеси, которая приобретала при этом розовую окраску. Смесь нагревалась в течение 1,5 часа на бане (фосфорная кислота), температура которой поддерживалась при 135—140°. Во время нагревания колба несколько раз встряхивалась. По охлаждении реакционная масса разбавлялась равным объемом воды и экстрагировалась легким бензином (т. кип. 30—80°). Раствор промывался водой, 5%-ным раствором соды, еще раз водой и высушивался над сплавленным хлористым кальцием. Бензин отгонялся, а оставшийся углеводород кипятился над натрием и перегонялся. Получено 6,6 *г* спиро-(5,5)-ундецена. Выход 73,9% от теории.

Спиро-(5,5)-ундецен обладает следующими константами: т. кип. 211—212,5° при 743 *мм*; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 0,9037; найдено MR_D 48.32; вычислено для $C_{11}H_{18}$ (F) MR_D 48,13.

Найдено %: C 87,93; 87,94; H 12,05 12,03
$C_{11}H_{18}$. Вычислено %: C 87,92; H 12,08

Спиро-(5,5)-ундецен представляет собой бесцветную, довольно подвижную жидкость с характерным запахом непредельного соединения.

Спиро-(5,5)-ундекан. Спиро-(5,5)-ундецен в количестве 18 *г* пропускался через трубку с платинированным углем (20% Pt) в сильном токе водорода при температуре 190° со скоростью 3—4 капли в мин. Катализат имел показатель лучепреломления n_D^{22} 1,4747, который не изменился после вторичного проведения углеводорода над катализатором.

Катализат обрабатывался конц. серной кислотой, промывался водой, 2%-ным раствором едкого натра и еще раз водой. Углеводород высушивался над сплавленным хлористым кальцием и перегонялся над натрием. Получено 15,2 *г* спиро-(5,5)-ундекана.

Константы спиро-(5,5)-ундекана следующие: т. кип. 209—210° при 730 *мм*; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 0,8785; найдено MR_D 48,80; вычислено для $C_{11}H_{20}$ MR_D 48,60.

Найдено %: C 86,87, 86,70; H 13,24 13,28
$C_{11}H_{20}$. Вычислено %: C 86,76; H 13,24

Спиро-(5,5)-ундекан представляет собой бесцветную жидкость с терпенным запахом.

Литературные данные [4]: т. кип. 208° при 777 *мм*; $d_4^{20,6}$ 0,8783; n_D 1,4731.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Н. В. Елагина. ДАН СССР, **49**, 591, 1945[85].
2. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ЖРХО, **61**, 2245, 1929[85].
3. Н. Д. Зелинский, Н. В. Елагина. Уч. зап. МГУ, в. 151, кн. 8, 25, 1951[87].
4. W. S. G. P. Norris. J. Chem. Soc., **1926**, 245.
5. Organic Synthesis, **23**, 88, 1943.
6. R. Robinson, L. H. Smith. J. Chem. Soc., **1936**, 195.
7. P. Gaubert, R. P. Linstead, H. N. Rydon. Там же, **1937**, 1971.
8. Organic Synthesis, **25**, 84, 1945.
9. A. Iuvala. Ber., **63**, 1989, 1930.

ОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ





Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и А. А. БАЛАНДИН
(Институт органической химии АН СССР, 1940 г.)

О РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЯ

Ber., **31**, 3203—3205, 1898 [88]

Предварительное сообщение из Лаборатории органической химии Московского университета

Замечательное свойство палладия окклюдировать большие количества водорода известно со времени классических исследований Грэма [1]. Как выяснилось позже, окклюзия происходит не только вследствие образования соединения с водородом Pd_3H_2, но и в результате легкой растворимости водорода в образующемся водородистом палладии. Максимальная окклюзия приблизительно выражается формулой Pd_3H_2. Этот твердый раствор содержит одновременно химически связанный водород (около 600 объемов на 1 объем Pd) и окклюдированный водород (около 300 объемов на 1 объем Pd).

Как следует из опытов Троста и Отфейля [2], постоянной упругостью диссоциации обладает только соединение Pd_2H. При дальнейшем обогащении водородистого палладия водородом образуется только раствор последнего в первом соединении; Вант-Гофф [3] показал, что такой твердый раствор следует закону Генри — Дальтона.

Недавно опубликованное исследование Кракау [4] дало дальнейшие данные для выяснения физических и химических свойств водородистого палладия: образование водородистого палладия зависит от относительной массы реагирующих тел. Если отношение водорода к палладию меньше 40 : : 1, то образования водородистого палладия, как химического соединения, не происходит, и в пределах этой области мы получаем простой раствор водорода в палладии. Таким образом, постепенное действие водорода на палладий проходит через 3 стадии: сначала образуется разбавленный раствор, и только после этого по мере увеличения количества водорода, действующего на палладий, начинается постепенное образование химического соединения Pd_2H, заканчивающееся тогда, когда палладий поглотит около 600 объемов водорода; с этого момента избыток водорода уже не входит в химическое соединение, а только растворяется образовавшимся водородистым палладием.

Описанные выше свойства водородистого палладия натолкнули меня на мысль изучить на ряде органических веществ восстанавливающую способность этого соединения. Первые опыты восстановления в присутствии водородистого палладия были описаны Грэмом [1], превратившим таким путем соли окиси железа в соли закиси, а также водные растворы хлора и иода соответственно в хлористо- и иодистоводородные кислоты.

Далее, М. М. Зайцев [5] провел в лаборатории Кольбе опыты по восстановлению органических соединений (хлористый бензоил — в бензальдегид, нитробензол — в анилин) действием водорода в присутствии палладия. Однако полученные выходы были очень малы, объяснение чему можно найти в том, что палладий в этих опытах нагревался до 150—220°, т. е. до такой температуры, при которой действие водорода на палладий уже не имеет места.

С тех пор, насколько мне известно, палладий не применялся в том или другом виде в качестве восстановителя; сам метод также оставлял еще желать многого в отношении удобства.

При восстановлении иодидов и бромидов циклических алкоголей в соответствующие им углеводороды я испытал все обычные приемы, но ни один из них не дал удовлетворительных результатов.

В конце концов мне удалось найти решение вопроса путем применения палладия.

Я провожу восстановление следующим образом: мелкозерненый цинк или цинковые стружки сначала промываю спиртом и затем обливаю разбавленной серной кислотой. Как только начнется сильное выделение водорода, серная кислота декантируется, цинк хорошо промывается водой; к находящемуся под водой цинку добавляется слегка подкисленный соляной кислотой 1—2%-ный раствор хлористого палладия. Цинк тотчас же покрывается тонким слоем палладиевой черни, прочно держащейся на нем.

Полученный таким образом цинк с палладиевым покрытием (цинк-палладий) освобождается от жидкости, промывается абсолютным алкоголем и высушивается, если этого требуют условия реакции.

К обратному холодильнику присоединяется колба с капельной воронкой, наполненная на $^1/_3$ цинк-палладием. Затем добавляется такое количество абсолютного метилового (или этилового) спирта, чтобы часть цинк-палладия выступала из жидкости. После этого из капельной воронки по каплям приливается насыщенная при 0° соляная кислота. Сначала образующийся водород энергично адсорбируется палладием, но вскоре начинается выделение свободного водорода. Это и есть тот момент, когда нужно начать вводить восстанавливаемый иодид или бромид маленькими порциями.

Как только реакция ослабевает, добавляется новая порция соляной кислоты и затем бромида или иодида, причем нужно следить только за тем, чтобы реакция не пошла бурно. Так как образующийся углеводород легко увлекается и уносится током водорода, целесообразно к другому концу обратного холодильника присоединить охлаждаемую промывалку со спиртом.

Реакция протекает гладко при обыкновенной температуре; однако нагревание до 100° не вредит, если нет опасений, связанных с природой примененных бромидов или иодидов, что они превратятся с отщеплением бромистого или хлористого водорода в ненасыщенные углеводороды. Через 2—3 часа реакция заканчивается; образовавшийся углеводород выделяется на

поверхности и отделяется, тогда как водно-спиртовый раствор перегоняется с водяным паром из той же самой колбочки для выделения растворенной части углеводорода. Выход насыщенного углеводорода достигает 70—75% теоретически вычисленного количества.

В колбе остается цинк-палладий, который промывается разбавленной соляной кислотой и спиртом для удаления следов окиси цинка и снова оказывается пригодным для восстановления.

Пригодность этого метода я изучил в этом и прошлом году на большом ряде иодидов и бромидов циклических алкоголей и получил с указанными выше выходами гексаметилен, метилгексаметилен, 1,3- и 1,4-диметилгексаметилены, 1,3,3-триметилгексаметилен, этилпентаметилен и диметилпентаметилен. От применения этого цинк-палладиевого метода восстановления можно ожидать хороших результатов также и в других случаях. Я предполагаю в недалеком будущем возвратиться к этому вопросу.

23 декабря 1898 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Graham. Über die Absorption und dialytische Scheidung der Gase durch colloidale Scheiwände.
2. L. Troost, P. Hautefeuille. C. r. **78**, 688, 1874.
3. J. H. van't Hoff. Z. Phys. Ch., **5**, 328, 1890.
4. A. Krakau. Z. phys. Ch., **17**, 689, 1895.
5. M. M. Зайцев. J. Pr. Ch., **6**, 128, 1872.

О ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ КАТАЛИЗОМ

ЖРХО, 43, 1220—1222, 1911

Из Лаборатории органической химии Московского университета

В настоящем предварительном сообщении я хочу обратить внимание на дегидрогенизацию катализом полиметиленовых углеводородов. Прекрасным катализатором в этом случае является *палладий*, в виде палладиевой черни, соответственным образом приготовленной и весьма активной *. Каталитическая дегидрогенизация гексаметилена и метилгексаметилена в найденных мною условиях совершается таким образом, что сразу все шесть атомов водорода отпадают от молекулы гексаметилена. Прошедший через катализатор углеводород *не заключает* промежуточных продуктов дегидрогенизации: тетрагидро- и дигидробензола. Дегидрогенизация названных полиметиленовых углеводородов начинается уже при 170°, а при 200° идет довольно энергично. Здесь мы имеем каталитически протекающую дегидрогенизацию уже при той температуре, при которой для гидрогенизации по Сабатье и Сандерену в присутствии никеля наблюдаются наиболее подходящие условия. Вместе с повышением температуры скорость дегидрогенизации под влиянием палладия возрастает и достигает максимума при 300°. Но и при этой температуре процесс протекает гладко, газообразным продуктом распада является только водород, а жидким — бензол или соответственно толуол. Таким образом, переход от гексаметиленов к ароматическим углеводородам не осложняется более глубоким расщеплением углеводородного ядра с образованием метана, что имеет, как известно, место, если дегидрогенизацию вести под влиянием никеля.

Для пояснения, насколько энергично протекает дегидрогенизация в открытых мною условиях, приведу пример: 22,3 *г* гексаметилена пропущено над палладиевой чернью, нагретой до 300°. Действие катализатора обнаруживается с первыми же каплями введенного гексаметилена, который, соприкасаясь с палладием, немедленно же диссоциирует на водород и бензол. Первое пропускание указанного количества гексаметилена над палладием дало 15,97 *л* газа, состоящего исключительно из водорода, в чем я убедился анализом. Жидкий продукт катализа сильно пахнет бензолом, имеет n_D^{20} 1,4769, тогда как показатель преломления гексаметилена n_D^{19} 1,4266. После третьего пропускания над палладием полученный бензол был перегнан над натрием: т. кип. 80—80,5° и n_D^{20} 1,4958; при охлаждении до 0° вполне закристаллизовался. При данном опыте всего собрано было 19,10 *л* водорода и 16,63 *г* бензола. Несмотря на хорошее охлаждение приемника, небольшая потеря углеводорода через улетучивание все же имела место.

---

* Восстановлением $Pd(NH_4)_2Cl_4$ муравьиной кислотой в присутствии щелочи.

Количество выделенного водорода совпало с теоретическим (19,13 *л*). Такое именно количество водорода должны были выделить 22,3 *г* гексаметилена при превращении в бензол.

Теоретически, конечно, следовало ожидать, что тот же палладий при более низкой температуре должен вести в атмосфере водорода катализ и в обратном направлении, т. е. гидрогенизировать бензол. И, действительно, свежий катализатор, нагретый лишь до 100—110°, легко и быстро производит гидрогенизацию бензола. Если повышать температуру гидрогенизации при постоянном притоке водорода, то замечаем, что до 200° очень благоприятно течет гидрогенизация, выше же этой температуры, несмотря на избыток водорода, наступает обратный процесс — дегидрогенизация. Равновесие лежит, по-видимому, около 200°.

Каталитическое разложение гексаметиленовых углеводородов под влиянием палладия, так сказать, специфично. Гексан не дегидрогенизируется в описанных условиях; нет дегидрогенизации под влиянием палладия и для пентаметилена и метилпентаметилена, по крайней мере при температуре не выше 300°. Это отношение очень характерно и резко отличает пяти- и шестичленные углеродистые кольца. Особенность эта позволяет катализом отделить пентаметиленовые углеводороды от гексаметиленовых, превратить последние в углеводороды ароматические.

В настоящее время я занят более подробным исследованием области приложения дегидрогенизационного катализа под влиянием палладия.

Считаю нужным указать, что и платина в виде черни, хотя и в несколько меньшей степени, чем палладий, также обладает, как я в этом убедился, способностью в указанных выше условиях вызывать дегидрогенизацию гексаметиленовых углеводородов. Медь, серебро и магний не дегидрогенизируют последних.

ОБ ИЗБИРАТЕЛЬНОМ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ КАТАЛИЗЕ [89]

Ber., 45, 3678—3682, 1912

Недавно я показал [1], что каталитическое разложение гексаметилена и метилгексаметилена под влиянием палладия или платины особенно характерно для шестичленного кольца. Пентаметиленовые углеводороды в этих условиях, по крайней мере до температур, не превышающих 300°, вообще не дегидрогенизировались. Такое поведение позволяет резко и определенно различить шести- и пятичленные кольца. В свое время я уже обращал внимание на то, что эта особенность может служить для разделения смеси пентаметиленовых и гексаметиленовых углеводородов путем превращения последних в ароматические углеводороды катализом.

Применимость описанного метода показывают следующие результаты.

Катализ смеси метилпентаметилена и гексаметилена *

Для опытов были использованы совершенно чистые препараты названных углеводородов, а их смесь, состоящая из равных объемов метилциклопентана (5,3 *мл*) и циклогексана (5,3 *мл*), была подвергнута дегидрогенизационному катализу с применением платиновой черни при 300°. Уже при первом воздействии из гексаметилена выделилась главная масса водорода. После третьего соприкосновения смеси с катализатором выделение водорода прекратилось. В общем было получено 3250 *мл* водорода (93,4%) вместо 3536 *мл* — количества, которого теоретически можно было ожидать при полном превращении в бензол всего взятого для опыта гексаметилена. Несомненно, небольшое количество гексаметилена улетучилось во время реакции, чем и объясняется несколько меньшее количество полученного водорода. Продукт, находившийся в приемнике, имел отчетливый запах бензола.

Для отделения метилпентаметилена от бензола, образовавшегося при катализе смеси углеводородов, вместо дымящей серной кислоты, от применения которой я отказался во избежание потерь пентаметилена из-за его разрушения, оказалась пригодной серная кислота, крепость которой лишь немного превышала крепость обыкновенной серной кислоты, причем углеводородная смесь обрабатывалась кислотой два-три раза. Для указанной цели оказалась особенно пригодной серная кислота, полученная смешением двух объемов концентрированной кислоты (уд. вес 1,84) с одним объемом слабо дымящей кислоты с 7% ангидрида (так называемой кислотой Кьельдаля). Такая кислота очень легко связывает уже при *обыкновенной* темпе-

* Совместно с А. Герценштейн.

ратуре ароматический углеводород, не изменяя даже в самой малой степени полиметиленовый углеводород. Таким путем нам удалось выделить из катализированной смеси, после удаления бензола серной кислотой, чистый и неизмененный метилпентаметилен; он показал после перегонки над натрием т. кип. 72—73° (775 *мм*), d_4^{20} 0,7444 и n_D^{22} 1,4055 в хорошем соответствии с константами использованного синтетического метилпентаметилена.

Явление «избирательного» катализа, помимо чисто теоретического интереса, может представить и практический интерес при дальнейшей разработке и применении к широкой области *углеводородов нефти*. Как я полагаю, селективный катализ дает возможность лучшей и более полной ориентировки в вопросе о более сложной природе нефтяных углеводородов, так как в нем мы имеем новый и надежный метод, позволяющий решить вопрос о том, насколько та или иная фракция нефти индивидуальна и насколько в ней преобладает пентаметиленовое или гексаметиленовое кольцо.

Оставалось необходимым установить еще, подвергаются ли дегидрогенизационному катализу в присутствии платины или палладия и другие кольчатые системы. До настоящего времени в этом отношении был исследован только *гептаметилен*; приготовленный нами препарат [т. кип. 117,5—118,5° (762 *мм*), $n_D^{22,5}$ 1,4412] совершенно не отщепляет водород в контакте с губчатой платиной при 300°, т. е. он остается при этих условиях вполне прочным, как и углеводороды циклопентанового ряда.

Катализ нефтяной фракции 102—104° (бакинская нефть)

Удельный вес и коэффициент преломления этой фракции были соответственно d_4^{18} 0,7647 и n_D^{18} 1,4215. 30 *г* этой фракции были подвергнуты дегидрогенизации * катализом с платиной при 300°, причем выделилось 9000 *мл* водорода, т. е. 40% теоретического количества, если принять, что вся фракция состоит из метилгексаметилена. Продукт катализа разделился при фракционированной перегонке над натрием на две части: I) с т. кип. 104—105° и II) с т. кип. 105—107°. Последняя часть содержала большое количество *толуола*, что было доказано прошедшим с легкостью превращением его в динитротолуол. Первая часть была еще раз подвергнута катализу, причем выделилось еще 300 *мл* водорода. Затем продукт реакции был обработан для связывания ароматического углеводорода описанной выше серной кислотой, остаток промыт, высушен и перегнан над натрием, причем он показал т. кип. 101—102,5° (747 *мм*), d_4^{20} 0,7488 и n_D^{20} 1,4101.

Он обладал приятным запахом, подобным запаху чистого циклического углеводорода.

---

* Перед катализом фракция нефти должна быть очищена серной кислотой указанной выше крепости и перегнана над натрием, так как присутствие непредельных углеводородов и следов посторонних веществ быстро ослабляют каталитическое действие платины и палладия.

0,1302 *г* вещ.: 0,4081 *г* CO_2; 0,1698 *г* H_2O
0,1084 *г* вещ.: 0,3391 *г* CO_2; 0,1420 *г* H_2O
Найдено %: C 85,48; 85,31; H 14,51; 14,65
C_7H_{14}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

Как видно из приведенных данных, этот углеводород, не изменившийся при контакте с катализатором при 300°, имеет циклический характер, однако не принадлежит к гексаметиленовому ряду.

Удельный вес и рефракция значительно уменьшились по сравнению с этими же константами исходного углеводорода. Отсюда, по-видимому, можно сделать вывод, что выделенный нами естественный углеводород по своей химической природе принадлежит к *производным циклопентана* (этилциклопентан) или *циклобутана*. В настоящее время я занимаюсь исследованием природы цикла этого углеводорода.

Катализ нефтяной фракции 100—100,5° (бакинская нефть) *

Эта фракция была получена после предварительной многократной обработки так называемого *нефтяного гептанафтена* смесью азотной и серной кислот. Она имела уд. вес d_4^{18} 0,766 и $n_D^{20,5}$ 1,4210.

22 *мл* этого углеводорода дали при катализе с платиновой чернью при 300° 6400 *мл* водорода, что соответствует 50%-ному выходу по взятому для реакции углеводороду (C_7H_{14}). Так как реакция дальше не шла, образовавшийся толуол был отделен на холоду взбалтыванием с серной кислотой указанной выше концентрации, а оставшийся углеводород промыт и высушен хлористым кальцием. После перегонки над натрием точка кипения 100—101° не изменилась, в отличие от остальных констант (d_4^{18} 0,7490 и n_D^{18} 1,4142): и в этом случае наблюдается сильное понижение удельного веса и рефракции. Предшествовавшим анализом было установлено, что нефтяная фракция соответствовала формуле C_nH_{2n}.

Поэтому и углеводород, оставшийся вследствие своего индиферентного поведения при катализе неизмененным, должен быть также циклическим, однако уже без примеси метилгексаметилена. Следовательно, нефтяной гептанафтен с т. кип. 100—100,5° дает при катализе после предварительной обработки смесью азотной и серной кислот углеводород, примерно с тем же удельным весом и той же рефракцией, что и гектанафтен с немного более высокой т. кип. (102—104°), не подвергавшийся предварительной обработке смесью серной и азотной кислот.

Большая часть этой работы была проведена в 1911 г. в лаборатории органической химии Московского университета, а затем в 1912 г. закончена в Центральной химической лаборатории Министерства финансов в Петербурге.

28 ноября 1912 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 44, 3124, 1911.

* Совместно с В. Доброхотовым.

О ДЕКАГИДРОНАФТАЛИНЕ И ЕГО ОТНОШЕНИИ К ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМУ КАТАЛИЗУ

Изв. РАН, серия 6, **17**, 203—204, 1923

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Как известно, Сабатье и Сандерену [1] удавалось восстановить в присутствии никеля нафталин только до тетрагидронафталина. Однако Леру́ [2], повторяя их опыты и изменив несколько условия ведения реакции, от тетрагидронафталина перешел к декагидронафталину. Работая с никелем, восстановленным при 300°, мы могли присоединить, однако, только четыре атома водорода к нафталину. Применив же платиновую и палладиевую чернь, в особенности последнюю, нам удалось осуществить полное восстановление нафталина. Если тетрагидронафталин, приготовленный по Сабатье и Сандерену, проводить в токе водорода над активным платинированным асбестом при 150—160°, то показатель преломления тетрагидронафталина (n_D^{20} 1,5402) сразу падает до n_D^{19} 1,5296; но особенно хорошо идет присоединение водорода под влиянием палладиевой черни при более низкой температуре 120°; тогда показатель преломления после первого проведения над катализатором резко падает до n_D^{16} 1,4744 и при вторичном пропускании над палладиевой черныо больше уже не изменяется. Главная масса полученного углеводорода при фракционировке отогналась при 189—190° (с поправкой), выше 191° ничего не перешло. Удельный вес полученного декагидронафталина d_4^{15} 0,8804. Леру, впервые получивший декагидронафталин (декалин), дает для него следующие константы: т. кип. 187—188° (с поправкой), d^{20} 0,877 и n_D^{20} 1,4675. Шрэтер, Шталь, Хэн, Приггль [3] для декагидронафталина (декалина), приготовленного ими при восстановлении тетралина в автоклаве в присутствии солей никеля под давлением 12—15 *атм*, установили такие константы: т. кип. 189—191° (770 *мм*) и d_4^{18} 0,8842. Опыты восстановления углеводородов под высоким давлением, впервые произведенные В. Н. Ипатьевым, имеют, таким образом, в настоящее время техническое применение.

Полученный мною восстановлением над палладиевой чернью при обыкновенном давлении декагидронафталин был подвергнут дегидрогенизации при 300°. Достаточно было однократного медленного пропускания углеводорода через трубку с палладиевой чернью, чтобы при энергичном выделении водорода появились в обильном количестве кристаллы нафталина в форштоссе, соединяющем приемник с палладиевой трубкой. В приемнике — жидкий углеводород с теми же кристаллами нафталина, плавящимися при 80°. Отделенный от кристаллов углеводород был перегнан над натрием и весь перешел от 189 до 195°, показав n_D^{15} 1,4873.

Характер его предельный; с перманганатом не реагирует. Это декагидронафталин с примесью нафталина. По удалении последнего двукратным промыванием углеводорода дымящей (7%) серной кислотой, оставшийся углеводород был высушен и перегнан, причем без остатка перешел при 189—190° (с поправкой), показав n_D^{17} 1,4719 и d_4^{17} 0,8804, MR_D 43,93; для $C_{10}H_{18}$ вычислено: MR_D 43,93.

Необходимо отметить, что при дегидрогенизации декагидронафталина сразу отщепляются все десять атомов водорода и не образуется промежуточных продуктов восстановления с непредельным характером. Нельзя было констатировать и присутствия тетрагидронафталина, так как катализат представляет только смесь декагидронафталина с нафталином, т. е. здесь мы наблюдаем такое же отношение, какое имеем при дегидрогенизации циклогексана и его производных. Отношение декагидронафталина к дегидрогенизационному катализу служит новым подтверждением правильности установившегося взгляда на формулу нафталина в смысле химической равноценности обоих ядер в его кольчатой системе. Я занят в настоящее время вопросом, насколько другие многоядерные и в особенности бициклические углеводороды, образующиеся при восстановлении терпенов, способны подвергаться дегидрогенизационному катализу. Способность эта тесно связана с существованием в данной многоядерной системе гексагидроароматического кольца с наличием в нем шести атомов водорода, распределенных между шестью атомами углерода этого кольца.

В. В. Челинцеву выражаю благодарность за помощь, оказанную мне при получении тетрагидронафталина; к сожалению, он дальше не мог совместно со мной продолжать эту работу.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, J. B. Senderens. C. r., **132**, 1257, 1901.
2. H. Leroux. C. r., **139**, 673, 1904.
3. G. Schroeter, F. Stahl, H. Haehn, C. Priggl. Zbl., **1922**, 1, 556.

КИНЕТИКА ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОГО КАТАЛИЗА

Совместно с Г. ПАВЛОВЫМ

Изв. РАН, серия 6, **17**, 191—202, 1923

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Классические работы Сабатье и Сандерена по гидрогенизационному катализу непредельных соединений, в особенности ароматических углеводородов, общеизвестны и привели к результатам, высоко интересным в теоретическом отношении и важным и полезным в отношении практическом. Со времени этих исследований никель сделался обычным, излюбленным катализатором, постоянно применяемым в практике каждой научной лаборатории. Превосходные гидрогенизирующие свойства никеля, за малыми исключениями, давали положительный результат для соединений разнообразных химических функций.

Сабатье и Сандерен далее показали, что никель может ту или иную гидрогенизированную систему и обезводородить, лишив ее всего ранее присоединенного водорода; стоит только изменить (повысить) температурные условия. Однако процесс дегидрогенизации под влиянием никеля не может иметь широкого приложения в виду особых, мало благоприятных для этого свойств самого никеля как катализатора. При температуре около 200° процесс этот еще слабо выражен; при более же высоких температурах чисто дегидрогенизационный распад осложняется разрушением самих молекул до образования метана из гексаметилена и осаждения углистой массы на катализаторе. Агрессивные свойства никеля при повышенной температуре по отношению к органическим соединениям делают применение его при изучении дегидрогенизационного катализа мало пригодным и даже совершенно непригодным, если это изучение желательно проследить не только с качественной, но и с количественной стороны.

Одним из нас [1] показано было много лет тому назад, что дегидрогенизационный катализ гексагидроароматических углеводородов количественно протекает без побочных реакций под влиянием палладия и платины в виде черни.

Дегидрогенизационный катализ гексаметиленовых углеводородов изучен с количественной стороны еще мало, однако кинетика этого процесса имеет большой теоретический интерес. Процесс, несомненно, обратим для всех случаев, когда катализатор не действует разрушающим образом на систему; Падоа и Фабрис [2] в своих работах указывают на некоторые процессы, которые никелем катализируются только в одном направлении.

Решающее влияние на направление реакции оказывает температура: при высокой температуре имеет место дегидрогенизация, при низкой — обратный процесс. По нашим приведенным ниже наблюдениям, дегидро-

генизация гексаметилена обнаруживается уже при температуре 150°, но при этой же температуре и даже высшей (200°) в избытке водорода бензол легко переходит в гексаметилен.

С термодинамической точки зрения следует принять, что уже при обыкновенной температуре гексаметилен представляет систему, в которой имеются элементы ее распада: бензол + водород. Катализатор только ускоряет достижение системой равновесия при температурах опыта.

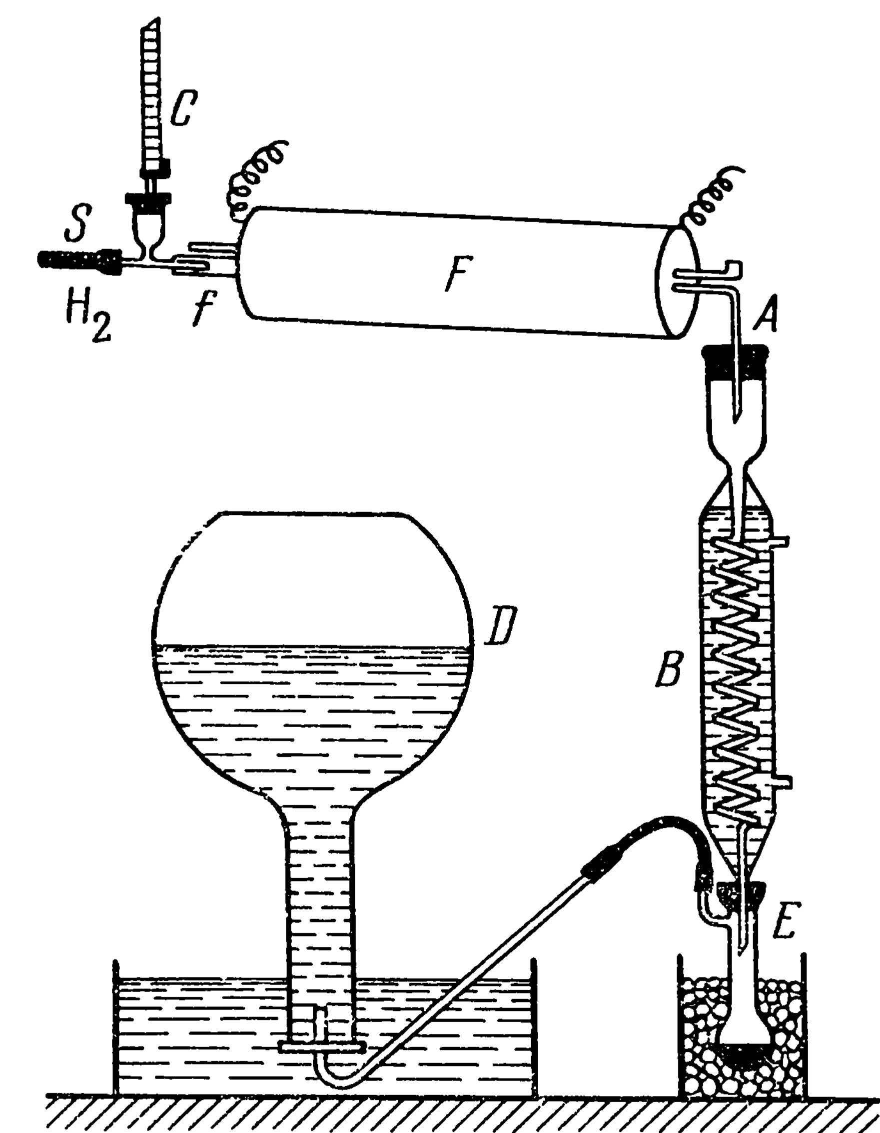


Рис. 1. Схема прибора для каталитической дегидрогенизации

После ряда предварительных испытаний нами выработан метод, позволяющий изучать эти процессы количественно и дающий вполне надежный цифровой материал. В настоящей статье мы приводим ряд данных для процесса: гексаметилен → бензол + водород.

Схема аппарата, которым мы пользовались в своих опытах, изображена на рис. 1. Тугоплавкая трубка *A* (длина трубки 90 *см*, диаметр 1,5 *см*), вставленная в печь *F*, одним концом загибается непосредственно в змеевиковый холодильник *B*, другим соединяется с тройником, в вертикальное колено которого на пробке вставлена бюретка *C*. Бюретка с произвольными делениями (несколько большими 0,05 *мл*); вместимость бюретки около 10 *мл*. Свободное колено тройника соединено с источником сухого водорода (бомба с водородом). Под холодильник на пробке присоединялся приемник *E* с отводной трубкой, идущей через пневматическую ванну к колбе *D*, служившей для собирания водорода. Все пробки в аппарате каучуковые, за исключением корковой пробки *f*, где можно было опасаться действия горячих паров гексаметилена. Пробка заливалась коллодием.

Чтобы увеличить работающую поверхность катализатора, последний всегда брался распыленным на волокнистом асбесте. Асбест предварительно тщательно промыт кислотами и водой.

Опыты производились следующим образом. Трубка *A* наполнялась слоем платинированного или палладированного асбеста так, чтобы слой катализатора был на несколько сантиметров короче электрической печи (длина печи 40 *см*); трубка вставлялась в несколько наклонно установлен-

ную печь и соединялась с холодильником и тройником. В аппарат пускался слабый ток водорода при разъединенном от холодильника приемнике *E*, и в таком состоянии в печи при помощи реостата устанавливалась желаемая температура.

Затем ток водорода прекращался, закрывался зажим *S*, и при регулировании по секундомеру из бюретки впускался по каплям гексаметилен так, чтобы скорость его поступления в аппарат была строго одна и та же: 0,228 *г* в 1 мин. (5 делений нашей бюретки). Первые 2,5—3,0 *г* гексаметилена пропускались через аппарат при разъединенном приемнике и без улавливания выделявшегося водорода: это имело целью установить во всех частях аппарата то соотношение между количествами гексаметилена и образовавшихся из него бензола и водорода, которое отвечает состоянию равновесия газообразной фазы при данной температуре. Затем, без перерыва притока гексаметилена включался приемник, уже заранее соединенный с колбой *D*. С этого момента каждый опыт продолжался ровно 20 мин. при прежней скорости притока гексаметилена так, что во всех опытах в аппарат вводилось 4,56 *г* гексаметилена (ровно 100 делений нашей бюретки). Через 20 мин. приемник быстро разъединялся от холодильника, в аппарат снова впускался слабый ток водорода, и в печи устанавливалась новая температура для следующего опыта.

Температура в печи измерялась двумя термометрами: в начале опыта, через 10 мин., и в конце опыта; из шести отсчетов бралось среднее. Колебания в отдельных показаниях сверенных между собой термометров не превышали 2—3 градусов. Внешнюю часть трубки *A*, соединенную с тройником, приходилось при помощи горелки поддерживать при температуре, несколько высшей температуры кипения гексаметилена для того, чтобы отчасти конденсирующийся здесь гексаметилен превращать в пары.

Такая постановка опытов давала возможность судить о ходе дегидрогенизационного процесса по двум величинам: 1) по количеству выделявшегося водорода и 2) по показателю преломления полученного в приемнике катализата. К сожалению, в литературе мы не нашли достаточных данных для лучепреломления смесей бензола с гексаметиленом, чтобы использовать вторую величину, а потому определение показателя преломления имело для нас значение, так как повышение его шло параллельно с количеством выделявшегося водорода, вследствие чего возможная ошибка от просачивания водорода через пробки не осталась бы незамеченной. Оказалось, однако, что вследствие относительно громадного объема выделявшегося водорода судить о ходе реакции по изменению этой величины можно точнее, чем по повышению показателя преломления. Испытание аппарата указало на его полную герметичность.

Результаты измерений приводим в таблицах и диаграммах. Для измерения объема выделившегося водорода колба *D* под водой прикрывалась пришлифованной стеклянной пластинкой, определялась разность уровней

воды в колбе и пневматической ванне, колба вынималась из ванны, доливалась водой и по весу долитой воды определялся объем водорода, приведенный к нормальным условиям. Показатели преломления n_D отнесены к температуре 20°, принимая $dn / dT = -0{,}0006$.

Опыты с платиной

Для приготовления веса активного платинированного асбеста последний пропитывался крепким раствором H_2PtCl_6 и 40%-ным формалином, а затем платина высаживалась на асбесте при помощи раствора NaOH. Таким образом, платиновую чернь, приготовленную по Лёву, мы равномерно распределяли на волокнах асбеста, промывали слабой уксусной кислотой и водой и сушили; этот прием очень удобен: вся платина удерживается прочно волокнами асбеста. Платинированный асбест оказался содержавшим 25% Pt. 8 *г* этого асбеста, заключавшего 2 *г* Pt-черни, взято в трубку. Длина слоя катализатора 33 *см*. Результаты опытов помещены в табл. 1 и изображены посредством кривой *I* (рис. 2).

Таблица 1

Исходный гексаметилен n_D 1,4291*

№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*	n_D	№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*	n_D
1	151	16	1,4292	9	248,5	1059	1,4493
2	164	35,5	1,4293	10	264,5	1706	1,4554
3	175	57,5	1,4298	11	281,5	2548	1,4713
4	184,5	93	1,4299	12	300	3072	1,4843
5	199,5	179	1,4322	13	310	3293	1,4912
6	213,5	315	1,4334	14	332	3571	1,4991
7	228,5	543,5	1,4360	15	361	—	1,5000
8	242,5	858	1,4411	16	407	3582	1,5008

* Чистый синтетический гексаметилен, как показал Н. Д. Зелинский (Ber., 34, 2802, 1901), имеет $n_D^{19,5}$ 1,4266.

Препарат гексаметилена был приготовлен гидрогенизацией чистого бензола над платинированным асбестом; он содержал, как видно из показателя преломления, незначительное количество бензола.

При полном превращении гексаметилена (4,56 *г*) в бензол должно было бы выделиться 3645 *мл* водорода. Эта величина на рис. 2 обозначена пунктирной линией.

Начиная со 2-го опыта, приемник помещался в охладительную смесь. В опытах 14, 15 и 16 в приемнике застывал образовавшийся бензол.

Гексаметилен, как видно, начинает заметно диссоциировать под влиянием платины уже при температуре 150°. Факт этот тем более замечателен, что сам по себе гексаметилен (а также метилгексаметилен) нисколько не изменяется при прохождении через фарфоровую трубку, нагретую до 600°. В опыте 16 катализатор нагрет был до 407°. Очень важно было убедиться, происходит ли наряду с дегидрогенизацией хотя бы незначительное разложение гексаметилена и бензола до обугливания под влиянием контакта с платиновой чернью при столь высокой температуре. Как известно, такое разложение всегда происходит и при гораздо более низкой температуре под влиянием никеля.

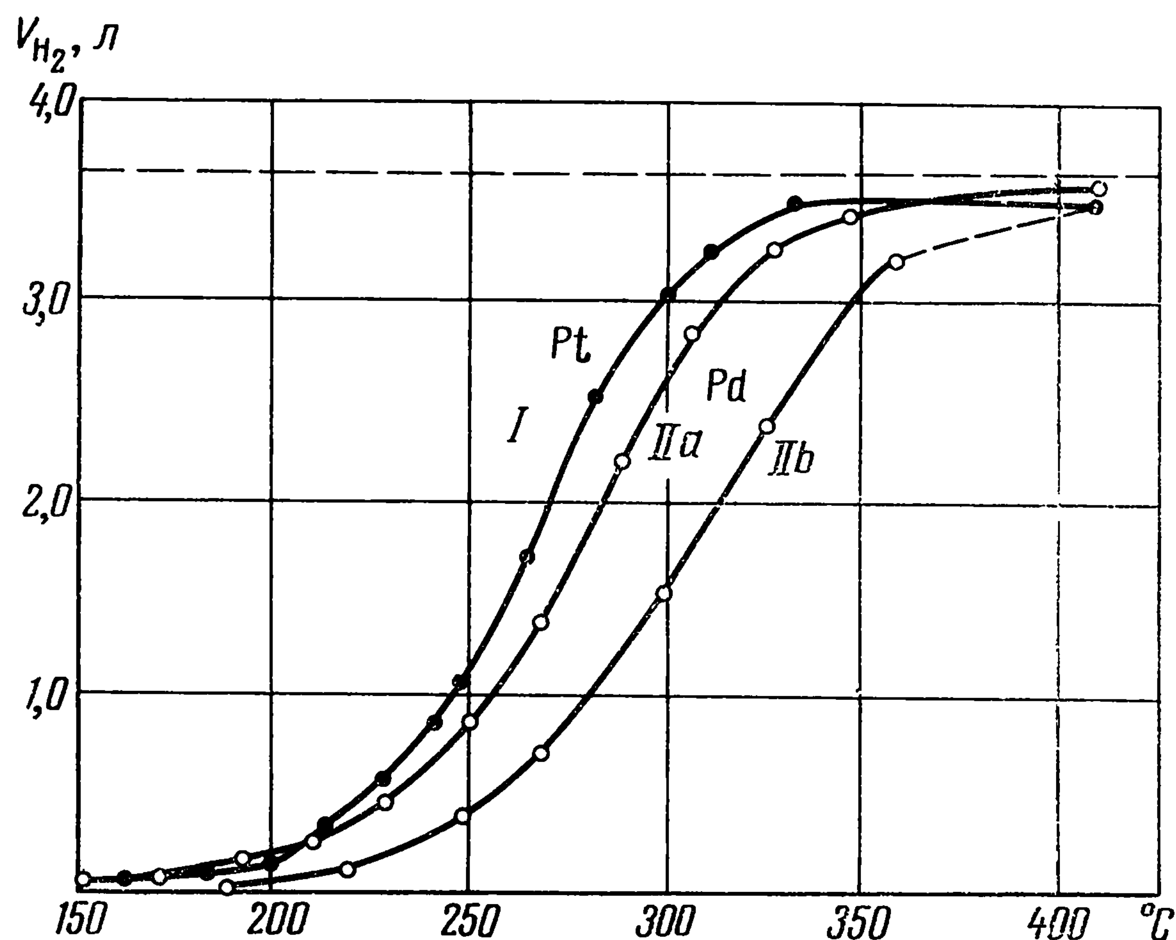


Рис. 2. Дегидрогенизация гексаметилена на платине и палладии

С этой целью платинированный асбест, вынутый из трубки, был подвергнут анализу.

0,3481 *г* платинированного асбеста при сожжении в кислороде, причем накаливание велось в течение 6 час., дали 0,0014 *г* CO_2 и 0,0049 *г* H_2O. Найдено: C 0,11%; H 0,15%.

Отсюда следует, что катализатор или совершенно не отлагает угля на своей поверхности, или делает это в ничтожно малой степени, так как найденные количества углерода и водорода лежат в пределах ошибки опыта.

Опыты с палладием

Палладированный асбест был приготовлен так же, как и платинированный асбест. В трубку взято 10 *г* палладированного (49%) асбеста. Методика та же, только разница в температурах двух соседних опытов несколько бо́льшая, нежели в предыдущем случае. Результаты опытов с Pd представлены табл. 2—4 и кривыми *IIa* и *IIb* (рис. 2).

В последних двух опытах в приемнике застыл бензол. Эта таблица графически представлена кривой *IIa*. Процесс и здесь идет так же гладко, как и в случае Pt, но дегидрогенизирующая способность этого катализатора несмотря на большую массу его (около 5 *г*) несколько ниже, чем у платины.

Таблица 2

Исходный гексаметилен n_D 1,4268

№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*	n_D	№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*	n_D
1	151	25	1,4270	7	267,5	1373	1,4463
2	172	61	1,4280	8	289	2224	1,4627
3	194	149	1,4288	9	305,5	2874	1,4772
4	209	240	1,4297	10	325,5	3307	1,4882
5	229	449	1,4331	11	345,5	3499	1,4953
6	251	894	1,4393	12	408,5	3618	1,4999

Интересно было определить, изменяется ли дегидрогенизирующая способность катализатора после уже произведенной им один раз работы. Для этой цели опыты продолжены в обратном направлении от высших температур к низшим. Полученные результаты представлены табл. 3 и кривой *IIb* (рис. 2).

Таблица 3

Исходный гексаметилен n_D 1,4274

№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*	n_D
1	356	3260	1,4919
2	324	2412	1,4669
3	299	1554	1,4500
4	263	715	1,4366
5	249	400	1,4324
6	220,5	157	1,4296
7	189	50	1,4278

Кривая *IIb*, соответствующая этой таблице, как видно на рис. 2, располагается значительно правее кривой *IIa*, с которой бы она должна была совпасть, если бы катализатор не менял своих свойств, но с ним произошел как бы гистерезис. Причина довольно резкого понижения

дегидрогенизирующей активности катализатора является пока мало понятной. Для разъяснения этого вопроса с той же трубкой и тем же катализатором опыты продолжены дальше, снова от низких температур к высоким. Получилось превосходное совпадение с опытами табл. 3. Графически эти опыты не представлены, так как новая кривая легла бы как раз на кривую *IIb*; они изображены только табл. 4, пополненной объемами водорода, вычисленными по кривой *IIb* для температур этой таблицы.

Таблица 4

Исходный гексаметилен тот же, что и в табл. 3

№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*		n_D
		найдено	вычислено	
1	189	42	50	1,4282
2	249	403	400	1,4325
3	297,5	1505	1500	1,4485
4	266,5	689	680	1,4365
5	297,5	1517	1500	1,4487
6	326	2499	2480	1,4681
7	354,5	3276	3240	1,4880
8	355,5	3184	3260	1,4869

Таким образом, катализатор, претерпев некоторое понижение своей активности, продолжает сохранять ее далее на одном и том же уровне.

В таком же согласии с объемами выделившегося водорода находятся и показатели преломления.

Опыты табл. 4 намеренно производились не в строгом порядке возрастания температур и пронумерованы в той последовательности, в которой они делались.

Совпадение смеси опытов этой таблицы с опытами табл. 3, совпадение 3-го и 5-го опытов табл. 4 между собой и, наконец, неполное совпадение 8-го опыта табл. 4 с 7-м опытом той же таблицы и с 1-м опытом табл. 3 доказывают, что искомой причиной уменьшения дегидрогенизирующей способности катализатора является высокая температура, а именно температура около 355°. Выше этой температуры палладиевая черпь теряет несколько свою активность, но продолжает вполне сохранять эту немного пониженную активность при повторной дегидрогенизации не выше 355°.

Ход кривой, выражающей зависимость скорости дегидрогенизации от температуры, не представляет обычной функции возрастания скоростей с температурами. Возможно, что это обусловлено вынесением некоторого

количества гексаметилена бурным потоком образующегося водорода, благодаря чему не весь гексаметилен успевает при данной высокой температуре достичь состояния равновесия с продуктами своего распада.

Необходимо было еще проверить, не отлагается ли уголь на палладированном асбесте в результате повторного дегидрогенизационного процесса.

0,3686 *г* палладированного асбеста при сожжении в приведенных выше условиях дали 0,0020 *г* CO_2 и 0,0020 *г* H_2O, что отвечает содержанию: С 0,14%; Н 0,06%.

Таким образом, и палладированный асбест, нагретый даже до температуры 408°, не оказывает заметного разрушающего влияния на гексаметилен.

Опыты с никелем

Было интересно провести в тех же условиях опыты и с никелем, чтобы увидеть, в какой мере никель отличается от платины и палладия в своем влиянии на дегидрогенизационный процесс.

Никелевый катализатор приготовлялся вымачиванием асбеста в концентрированном растворе азотнокислого никеля, высушиванием и прокаливанием до удаления окислов азота. Закись никеля, адсорбированная асбестом, восстанавливалась в токе водорода при 280—290°. Приготовленный таким путем никелированный асбест помещен был в количестве 25 *г* в трубку; он содержал 76% никеля.

Результаты представлены табл. 5 и 6 и кривыми *I* и *II* (рис. 3).

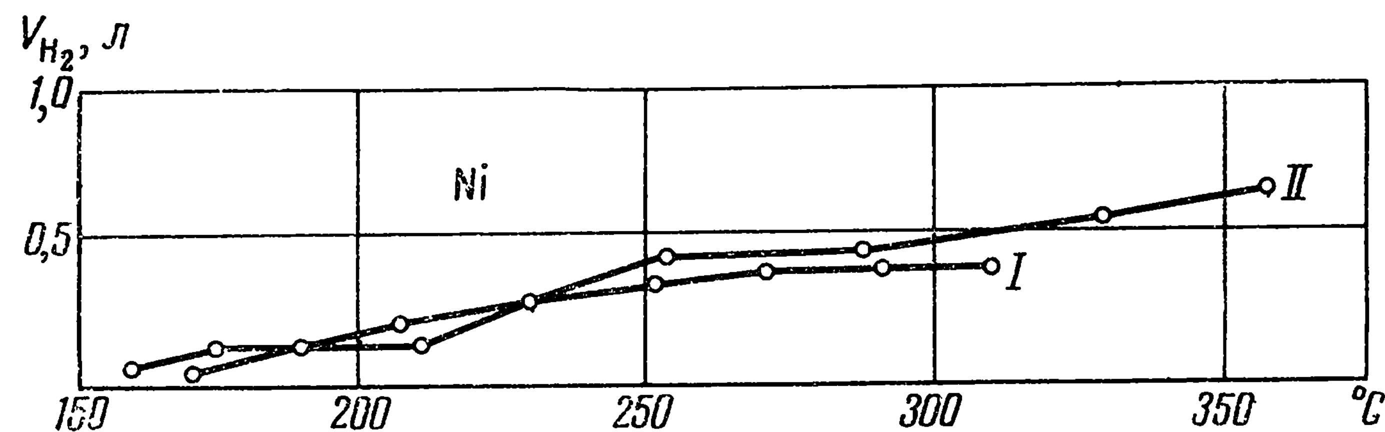


Рис. 3. Дегидрогенизация гексаметилена на никеле

Исходный гексаметилен — один и тот же для табл. 5 и 6, n_D 1,4274.

На основании всего, что известно относительно дегидрогенизирующей способности никеля, можно было ожидать, что она будет несколько ниже активности платины и палладия, но все же такое резкое отличие явилось неожиданным. Предполагая, что Ni был недостаточно полно восстановлен, мы нагревали его еще в течение 15 час. в токе водорода при температуре 340—350° и после этого провели с ним еще ряд опытов (см. табл. 6 и кривую *II* на рис. 3).

Как видно, между данными двух последних таблиц существенной разницы нет.

Таблица 5

№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*	n_D	№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*	n_D
1	160	52	1,4230	6	251	336	1,4321
2	174,5	76	1,4287	7	271,5	382	1,4333
3	190	107	1,4288	8	290,5	397	1,4387
4	211	157	1,4302	9	309,5	387	1,4329
5	229	244	1,4312				

Ход процесса с никелем усложняется еще побочной реакцией; при 270°, как показал Сабатье [3], гексаметилен не только превращается в бензол, но и распадается дальше до метана:



$$3C_6H_{12} \rightarrow 2C_6H_6 + 6CH_4.$$

Анализ никелированного асбеста, бывшего в работе, указал на значительное разрушение гексаметилена с выделением углистой массы на катализаторе.

0,3798 *г* никелированного асбеста дали при сожжении 0,0200 *г* CO_2 и 0,0105 *г* H_2O, что отвечает содержанию: C 1,44%; H 0,31%.

Полученный результат объясняет слабо выраженную дегидрогенизационную способность никеля, который покрывается тончайшим налетом угля, парализующим активность катализатора. Эта последняя резко падает, начиная с температур выше 200°.

Таблица 6

№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*	n_D	№ опыта	t, °C	V_{H_2}, *мл*	n_D
1	173,5	58	1,4283	4	290	466	1,4344
2	206	179	1,4300	5	330,5	578	1,4358
3	253,5	402	1,4339	6	359,5	706	1,4365

Тот факт, что платина и палладий в виде черни являются также превосходными гидрогенизирующими катализаторами [4], подтвержден и последующими нашими опытами; нужно признать, что именно эти металлы представляют катализаторы *par excellence*, как гидрогенизирующие, так и дегидрогенизирующие, в чем их превосходство перед никелем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., 44, 3121, 1911; ЖРХО, 43, 1220, 1911; 45, 52, 1913.
2. M. Padoa, Fabris. Atti Lincei, 17, II, 125, 1908.
3. P. Sabatier, J. B. Senderens. Ann. Chim. et Phys., 8, 4, 366, 1905.
4. Н. Д. Зелинский. Ber., 44, 3121, 1911; ЖРХО, 43, 1220, 1911.

НЕОБРАТИМЫЙ КАТАЛИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Совместно с Г. ПАВЛОВЫМ

Ber., 57, 1066—1070, 1924 [90]

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Кинетика дегидрогенизационного катализа циклогексена [1]

Углеводород был приготовлен обработкой хлорциклогексана спиртовым раствором едкого кали: т. кип. 83,5° (испр.) и $n_D{}^{20}$ 1,4462. Катализатор — Pd-асбест (42%). Каждый опыт был проведен с 4,75 *г* циклогексена, которые теоретически должны были выделить 2560 *мл* водорода.

Таблица 1

№ опыта	*t*, °C	Объем H_2, *мл*	H_2, %	n_D^{20}
1	164,5	25	0,93	1,4448
4	223	240	9,37	1,4489
3	295	1736	67,81	1,4790
5	320	2307	90,12	1,4911

Как видно из табл. 1, уже при 164° начинается отщепление водорода. С повышением температуры в катализате естественно увеличивалось содержание бензола и соответственно должно было быть обнаружено равномерное повышение показателя преломления от 1,4460 (циклогексен) до 1,5015 (бензол); однако в опыте 1 мы замечаем отклонение от этого, а именно: наблюдается незначительное понижение показателя преломления. Одновременно было установлено, что собранный в приемнике катализат уже после первого опыта при 164° не обладал более запахом циклогексена; катализат не обесцвечивал бромную воду и вел себя пассивно по отношению к перманганату. Таким образом, продукт, свободный от ненасыщенного углеводорода, представлял собой смесь исключительно бензола и циклогексана. Незначительное понижение показателя преломления в опыте 1, а также отсутствие циклогексена в катализаторе *a priori* позволяют предположить, что смесь, полученная при превращении циклогексена в бензол и циклогексан по уравнению



$$3C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2C_6H_{12},$$

должна иметь показатель преломления меньший, чем 1,4469; действительно, в контрольном опыте со смесью бензола и циклогексана в количествах, точно соответствующих указанному выше уравнению, мы получили показатель преломления $n_D{}^{20}$ 1,4455.

Превращение циклогексена в контакте с палладием

Безекен и Силлевис [2] недавно наблюдали, что циклогексен при 180° в присутствии никеля превращается в смесь бензола и циклогексана, но 4% циклогексена при этом остаются неизмененными; таким образом, отношение количеств бензола и циклогексана в их конденсате не соответствует теории. Безекен и Силлевис отдают никелю, как катализатору, предпочтение перед палладием и платиной, так как, по их мнению, никель лучше активирует связанный водород, чем палладий и платина, что делает последние менее пригодными. Полное отсутствие ненасыщенных углеводородов в нашем конденсате позволяет, однако, сделать предположение, что столь легко и полно идущий процесс превращения циклогексена может наступить под влиянием палладия и при температуре ниже 164,5°. В связи с этим мы провели следующие три опыта.

Опыт 1. $t = 130°$; водород не выделяется, но и ненасыщенных углеводородов в конденсате не остается. Показатель преломления конденсата n_D^{20} 1,4447.

Опыт 2. $t = 110°$; водород не выделяется, ненасыщенных углеводородов не обнаружено; n_D^{20} 1,4447.

В обоих опытах катализат обладает даже несколько меньшим показателем преломления, чем вышеупомянутая смесь (1,4455). Этот факт можно было бы объяснить следующим образом: в качестве продукта превращения циклогексена образуется циклогексан; но последний содержится в некотором избытке, вследствие гидрогенизации бензола водородом, находящимся в Pd-трубке в условиях данного опыта [3].

Опыт 3 был проведен при еще более низкой температуре и не в атмосфере водорода, а в слабом токе углекислоты. Палладиевая трубка имела небольшой диаметр, и, в соответствии с этим, для наполнения ее было взято около 4 *г* Pd-асбеста. И в этом опыте при температуре 92° превращение происходило без выделения водорода. Углекислота, вытеснявшая катализат в приемник, затем была пропущена в раствор едкого кали и поглотилась нацело, что указывало на отсутствие других газов. Конденсат имел показатель преломления n_D^{21} 1,4450; запах циклогексена исчез полностью; полученная смесь углеводородов вела себя совершенно индифферентно по отношению к брому и перманганату.

Отсюда следует, что и в этом случае циклогексен превратился в смесь исключительно бензола и циклогексана. Это удивительное превращение, вызываемое контактным влиянием палладия и протекающее при столь низкой температуре, побудило нас исследовать поведение циклогексена при повышенной температуре в отсутствие палладия. Однако оказалось, что сам циклогексен при 9-часовом нагреве до 200° в запаянной трубке не испытывает никаких химических изменений, и показатель преломления его остается неизмененным (n_D^{20} 1,4460).

Превращение циклогексадиена-1,3

Опыт с циклогексадиеном был проведен при 91° в той же трубке, в присутствии того же самого катализатора в слабом токе углекислоты; для опыта был взят препарат, полученный в свое время Н. Д. Зелинским и А. Горским [4]. Трубка, в которой хранился препарат, была вскрыта, и циклогексадиен был перегнан над натрием; т. кип. 80,5° совершенно не изменилась, несмотря на то, что препарат был получен несколько лет назад. Углеводород остался бесцветным.

Результаты опыта следующие: водород не выделяется; запах циклогексадиена исчез, спиртовый раствор конденсата не дает с серной кислотой характерной для циклогексадиена-1,3 фиолетово-темносиней окраски [5]; продукт превращения индифферентен к перманганату и брому. Следовательно, циклогексадиен, подобно циклогексену, уже при температуре 91° превращается в смесь бензола и циклогексана:



$$2C_6H_6 \leftarrow 3C_6H_8 \rightarrow C_6H_{12}.$$

Таким образом, мы видим, насколько неустойчивы тетрагидро- и соответственно дигидробензол в присутствии такого катализатора, как палладий. Такое же явление, очевидно, следует ожидать и в присутствии платины.

Подвижное равновесие неполностью гидрированного бензола отчетливо проявляется уже при низкой температуре вследствие возникновения нового процесса. Последний заключается в одновременном течении двух противоположно направленных реакций, причем дегидрогенизация одной молекулы циклогексена вызывает гидрирование двух других молекул этого углеводорода.

В случае циклогексадиена дегидрогенизация двух молекул его обусловливает гидрирование одной молекулы циклогексадиена.

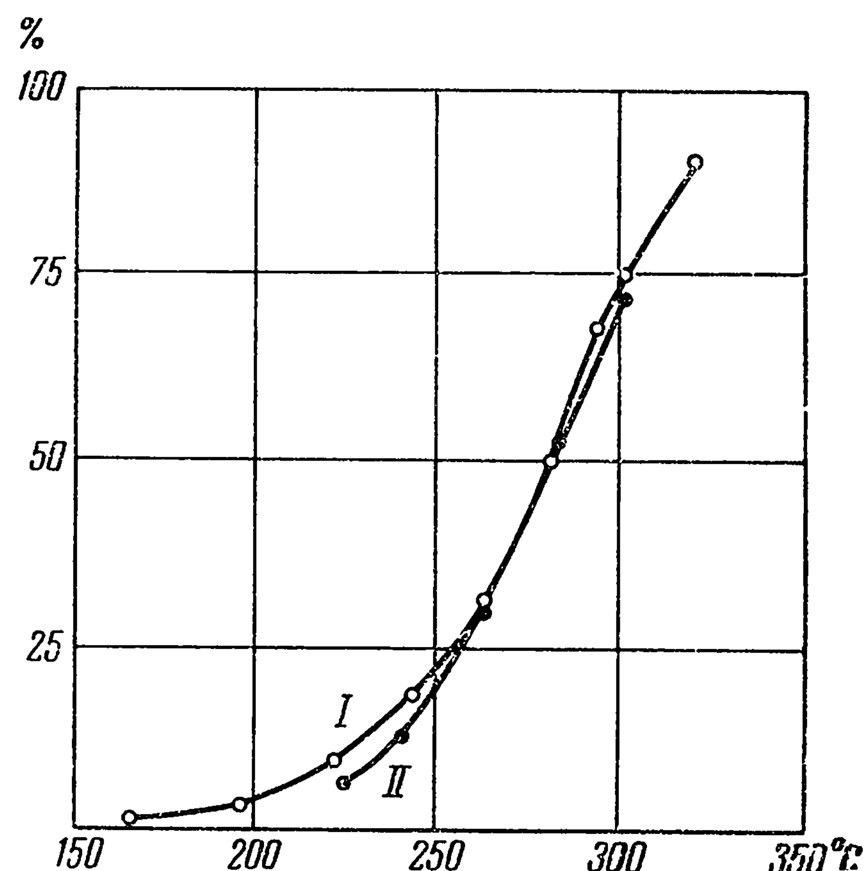
Здесь катализатор действует как фермент, распределяя подвижный водород между тремя молекулами и притом в направлении образования более стабильной системы.

Этому явлению, по-видимому, соответствует такой же механизм, какой в свое время наблюдали Н. Д. Зелинский и Н. Глинка [6], когда даже при низкой температуре метиловый эфир тетрагидротерефталевой кислоты превращался в эфиры гексагидротерефталевой и терефталевой кислот. Процесс рассматривался тогда как одновременно идущий восстановительно-окислительный катализ. Описанные выше превращения тоже можно рассматривать таким же образом. Гладкое превращение циклогексена и циклогексадиена в бензол и циклогексан представляют пример необратимых каталитических процессов.

Столь легкий переход ди- и тетрагидробензола в соответствующие смеси бензола и циклогексана позволяет предположить, что кривые де-

гидрогенизации циклогексена и смеси 2 молей циклогексана с 1 молем бензола должны быть одинаковыми. Подобная смесь чистого бензола и циклогексана, как указано выше, имеет n_D^{20} 1,4455. С этой же смесью были произведены опыты при температуре между 220 и 300° и затем с циклогексеном по возможности при этих же температурах. Циклогексен кипит при 83,5°, и его показатель преломления n_D^{20} 1,4459.

Для смеси с уд. весом d_4^{20} 0,8033 (уд. вес циклогексена d_4^{20} 0,8098) при полной дегидрогенизации вычисленный объем водорода равен 2540 *мл*.



Дегидрогенизация циклогексена (*I*) и смеси циклогексана и бензола (*II*) на палладии

Данные табл. 2 наглядно изображены в виде двух кривых (см. рисунок); кривая *I* соответствует циклогексену, а кривая *II* — смеси. Как видно из приведенных данных, кривые дегидрогенизации удовлетворительно совпадают, что еще раз подтверждает, что процесс дегидрогенизации циклогексена является полным превращением его в стабильную форму. Уже по характеру указанные кривые напоминают кривую дегидрогенизации циклогексана [7].

Таблица 2

Катализатор — палладированный асбест

Дегидрируемое вещество	№ опыта	t, °C	Объем H_2, *мл*	H_2, %	n_D^{20}
2 моля циклогексана + 1 моль бензола	1	222,5	160	6,30	1,4485
	2	240,0	310	12,20	1,4517
	3	262,5	757	29,80	1,4593
	4	281,5	1306	51,42	1,4700
	5	301,5	1338	72,36	1,4827
Циклогексен	1	222,5	240	9,37	1,4489
	2	243,0	450	17,53	1,4525
	3	262,0	769	30,04	3,4582
	4	281,0	1268	49,53	1,4679
	5	302,0	1896	74,06	1,4817

Дальнейшие исследования показали, что описанные явления необратимого катализа не ограничиваются двумя приведенными здесь случаями; они могут быть распространены и на замещенные циклогексадиены, а также и на частично гидрированные формы полициклических конденсированных углеводородов.

Превращение 1,4-диметилциклогексена-3

Этот углеводород несколько лет назад был приготовлен в моей лаборатории с хорошим выходом действием кипящего водного раствора щавелевой кислоты на 1,4-диметилциклогексанол-4. Препарат имеет следующие свойства: т. кип. 128,5° (испр.); d_4^{20} 0,8005 и $n_D^{21,5}$ 1,4457; он обладает приятным ароматическим запахом, напоминающим анис. При проведении над палладированным асбестом в токе углекислоты при 140° диметилциклогексен дал катализат насыщенного характера; n_D^{15} 1,4514. Запах исходного вещества исчез. Механизм превращения тот же, что и описанный выше:



$$C_8H_{10} \leftarrow 3C_8H_{14} \rightarrow 2C_8H_{16}.$$

Превращение ментена

При проведении паров ментена над палладированным асбестом в токе углекислоты при 175—180° был получен катализат, не обесцвечивавший ни бром, ни щелочной раствор перманганата. Показатель преломления полученного продукта n_D^{20} 1,4527. Такое поведение согласуется с предыдущим, ибо ментен при этом точно таким же образом превратился в ментан и цимол:



$$C_{10}H_{14} \leftarrow 3C_{10}H_{18} \rightarrow 2C_{10}H_{20}.$$

Превращение Δ^2-дигидронафталина

Дигидронафталин был приготовлен по Бамбергеру и Лодтеру [8] в виде бесцветной жидкости с т. кип. 211—212°. Катализатор (4 *г* палладированного асбеста с 42%-ным содержанием палладия) был помещен в трубку, соединенную с колбочкой Вюрца, в которой находилось 7 *г* дигидронафталина. Катализатор был обезвожен при 250° в токе углекислоты; затем ток углекислоты был ослаблен, включен насос, и температура печи понижена до 130°. Затем дигидронафталин в колбочке был доведен до слабого кипения таким образом, чтобы пары его медленно увлекались над катализатором током углекислоты при постоянной температуре 130°.

Опыт продолжался 2 часа. Первые капли конденсата закристаллизовались на конце каталитической трубки, соединенной с приемником. Собранный углеводород представляет собой жидкость, обильно пронизанную кристаллами. Кристаллы состоят из нафталина; жидкая часть конденсата оказалась раствором нафталина в тетрагидронафталине. Механизм превращения:



$$C_{10}H_8 \leftarrow 2C_{10}H_{10} \rightarrow C_{10}H_{12}.$$

Описанные наблюдения позволяют предположить, что указанные превращения в подобных случаях дадут возможность сделать определенное заключение о том, находится ли двойная связь изомерных углеводородов в цепи. По всей вероятности, все тетра- и дигидропроизводные ароматических углеводородов способны к описанному необратимому каталитическому превращению; напротив, те углеводороды, у которых двойная связь находится в боковой цепи, не способны к подобному превращению.

5 мая 1924 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Г. Павлов. Ber., **56**, 1249, 1923; **57**, 669, 1924.
2. J. Böeseken, H. Sillevis. Proc. Kon. Akad., Amsterdam, **1913**, 492.
3. Н. Д. Зелинский, Г. Павлов. Ber., **56**, 1250, 1923.
4. Н. Д. Зелинский, А Горский. Ber., **41**, 2481, 1908.
5. Н. Д. Зелинский, А. Горский. Ber., **41**, 2484, 1908.
6. Н. Д. Зелинский, Н. Глинка. Ber., **44**, 2305, 1911.
7. Н. Д. Зелинский, Г. Павлов. Ber., **56**, 1250, 1923.
8. E. Bamberger, W. Lodter. Ber., **26**, 1833, 1893.

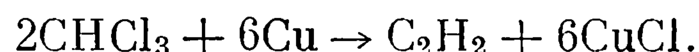
О КОНТАКТНОМ УПЛОТНЕНИИ АЦЕТИЛЕНА [91]

В сотрудничестве с Б. А. КАЗАНСКИМ

ЖРХО, 55, 140—158, 1924

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Как известно, Бертело [1] еще в 1858 г. показал, что при красном калении хлороформ разлагается под влиянием меди и дает ацетилен



$$2CHCl_3 + 6Cu \rightarrow C_2H_2 + 6CuCl.$$

Бромоформ при подобных же условиях, в особенности если медь заменить железом, дает, наряду с ацетиленом, и бензол, который возникает, как думал Бертело, конденсацией ацетилена в момент его образования. Реакция эта, в высшей степени важная, не обратила тогда на себя внимания химиков, на что и сетует Бертело. Он снова к ней возвращается, спустя некоторое время [2], стремясь показать, что уплотнением ацетилена можно получить бензол, и говорит: «après une suite fastidieuse de manipulations méthodiques j'ai obtenu en quantité suffisante un liquide jaunatre que j'ai soumis à des distillations fractionnées» [92].

Мы знаем, с каким искусством и мастерством, работая с весьма малым количеством продуктов уплотнения ацетилена, Бертело доказал присутствие в них целого ряда простых и конденсированных ароматических углеводородов. Реакция пирогенетического уплотнения ацетилена при красном калении стеклянной трубки сразу и совершенно неожиданно осветила переход от простейших форм к сложным и стала классической и основной в теоретических построениях синтетической химии.

Уже Бертело было отмечено, что смешение ацетилена с азотом, окисью углерода или метаном делает его более устойчивым, а присутствие угля и железа, наоборот, содействует разложению ацетилена на элементы. Прошло долгое время, и интерес к ацетилену возрос: в 1896 г. Муассан и Муре [3] нашли, что ацетилен уже при обыкновенной температуре с большим выделением тепла поглощается пирофорическим железом, мелкораздробленным кобальтом и никелем, причем происходит разложение его на элементы и отчасти уплотнение в ароматические углеводороды, главным образом в бензол. Такое же действие оказывала и платина.

Эрдман и Кетнер [4] получали при пропускании ацетилена над нагретой закисью меди высокомолекулярные углеводороды в виде пробкообразной массы. К таким же результатам пришел Александер [5], пропуская ацетилен над мелкораздробленной восстановленной при 250° медью.

Далее Сабатье и Сандерен [6] в подобных же условиях получили твердый уплотненный углеводород состава (C_7H_6), названный ими купреном

(Cupréne). В присутствии железа, платины, кобальта или никеля, по их наблюдениям, ацетилен разлагается на углерод и водород, причем одновременно в небольшом количестве образуются ароматические углеводороды и высокомолекулярное вещество, подобное купрену, а часть ацетилена восстанавливается в углеводороды этиленового и метанового рядов.

Начиная с 1912 г. появляются работы Мейера [7], посвященные пирогенетическим конденсациям ацетилена. Целью опытов являлось решение вопроса: в какой мере продукты подобных уплотнений тождественны с соединениями, встречающимися в каменноугольной смоле, и каких выходов ацетиленовой смолы можно достигнуть при уплотнении ацетилена.

В результате опытов, предпринятых Мейером и его сотрудниками, было выделено из получаемой ими смолы свыше 30 соединений, большинство из которых образуется и при сухой перегонке каменного угля. Исследование велось в крупном масштабе, были израсходованы десятки тысяч литров ацетилена, а конденсат получался килограммами. Реакция протекала без катализаторов, но ацетилен разбавлялся водородом или индифферентными газами, богатыми метаном. Конденсация происходила в фарфоровых трубах, расположенных в вертикальных электрических печах, причем газы проходили в разных опытах последовательно через две, а то и через три печи с температурой 550—600° (I), 630—650° (II) и 800—900° (III); получаемый в каждой печи конденсат собирался отдельно. Скорость тока газов в зависимости от разбавления ацетилена (от 1 : 1 до 1 : 2) и желательности получения более или менее легко кипящего конденсата, варьировалась от 40 до 120 *л/час*. Но несмотря на такое разбавление, реакция проходила со значительным разложением ацетилена, так что реакционные трубки время от времени закупоривались выделяющейся сажей. Этим же обстоятельством, по всей вероятности, следует объяснить и значительные колебания в выходах (от 63 до 26%) и свойствах получаемой смолы, а особенно — большое содержание в ней неперегоняющихся продуктов (до 44%).

Хильперт [8] уже совсем недавно пропускал ацетилен через стеклянную трубку при температуре не выше 600° в присутствии кокса, кусочков стекла, порошкообразного железа, никеля, алюминия, свинца, цинка, вольфрама, меди и латунных стружек, но наблюдал главным образом разложение газа; образование жидкого конденсата является побочным незначительным явлением. Наконец, Тиде и Иениш [9], также исследуя пирогенетическое разложение ацетилена, испробовали влияние на него почти всех металлов, а также некоторых сплавов меди с другими металлами, которые они применяли в качестве катализаторов, и не пришли к удовлетворительным результатам по уплотнению ацетилена. Все опыты с применением каких-либо испробованных до сих пор катализаторов или контактных тел не привели к сколько-нибудь желательным результатам, как оказалось, потому, что ацетилен при высокой температуре, соприка-

саясь со стенками трубок и контактной массой, претерпевал гораздо большее разложение, чем без нее. А. Е. Чичибабин [10] уплотнял ацетилен в присутствии окиси алюминия, но хороших выходов ароматического конденсата не получал.

Таким образом, можно считать, что вопрос о более или менее количественном превращении ацетилена в ароматические углеводороды до сих пор не разрешен; гораздо лучшие результаты были получены в этом отношении при упомянутых выше работах Мейера, который не применял катализаторов и вел процесс уплотнения ацетилена, значительно разбавляя его водородом во избежание самовозгорания и взрывов ацетилена.

Все вышеупомянутые опыты по уплотнению ацетилена производились при обыкновенном давлении. Повышать давление в обычных условиях ведения реакции в трубке невозможно ввиду взрывчатых свойств ацетилена, который, как известно, под давлением, несколько превышающим одну атмосферу, становится еще более неустойчивым; между тем, давление как таковое должно было бы оказывать благоприятное влияние на реакцию, протекающую с сокращением объема, что и имеет место при уплотнении ацетилена.

У меня явилась мысль заменить непосредственное давление косвенным фактором, могущим сыграть подобную же роль, а именно: вести реакцию конденсации ацетилена в присутствии тела с сильно выраженной пористостью, на поверхности и в порах которого могли бы создаться более благоприятные условия для устойчивости ацетилена при повышенной температуре. Непосредственное давление на ацетилен надо было заменить тем состоянием его, которое обусловливалось бы сильно выраженной капиллярной системой контактного вещества.

Такая повышенная пористость имеется у активированного древесного угля, который, впервые примененный в России, как универсальный твердый поглотитель в противогазах моего имени, сыграл во время мировой войны такую важную роль. Пороемкость древесного угля средней активности — липового и березового — выражается величиной 88%; это значит, что на твердую массу приходится лишь 12% от объема такого угля, а остальное составляют мельчайшие поры в нем. Для сильно активированного древесного угля пороемкость доходит до 90% и даже несколько выше. Аэрофильный уголь, энергично поглощающий газы, можно сравнить с гидрофильным гелем, жадно втягивающим в себя воду. Из всех пористых тел только у угля эта особенность выражена наиболее сильно. Бунзен [11] при исследовании и адсорбции угольной кислоты стеклом (тончайшие стеклянные нити) определил общую поверхность их и нашел, что 1 *г* этих нитей обладает поверхностью в 0,0945 $м^2$. Бунзен установил далее, что поверхность стеклянных нитей в силу капиллярных влияний сгущает водяные пары в виде тонкой пленки, точно им измеренной и очень прочно удерживаемой поверхностью стекла при высоких темпе-

ратурах. Эта пленка испаряется вполне только при 503°, но при 468° она еще существует на поверхности, что доказывает, под каким громадным давлением находится тончайший водяной слой, если давление его паров уравновешивается капиллярной силой стеклянных нитей. Уже при 215° давление паров воды равно 20,7 *атм.*, а затем с повышением температуры оно быстро возрастает. Если вода так прочно удерживается поверхностью стекла, то во сколько же раз она и прочие пары и газы сильнее должны поглощаться и еще прочнее удерживаться таким, имеющим столь развитую систему пор твердым телом, как активированный древесный уголь. Если явление адсорбции газов твердыми телами зависит не только от физической природы тела (поглотителя), но и от величины его поверхности, поверхностной его энергии, то во сколько же раз эта поверхность должна быть больше у угля сравнительно с таковой тончайших стеклянных нитей, бывших уже объектом исследования.

Воздух, заключенный в твердом геле кремневой кислоты, находится, как определил Ван-Бемелен, под давлением от 2 до 4 *атм.* Всякий же газ или пар, поглощенный углем, будет находиться под гораздо бо́льшим давлением, и бо́льшие массы этого газа будут сгущаться на поверхности, приходящейся на единицу веса нашего поглотителя. Изложенные здесь вкратце соображения побудили меня поставить опыты по конденсации ацетилена в условиях контакта его с активированным древесным углем. Первые исследования в этом направлении начаты были мною еще в 1915 г., когда у меня в лаборатории при участии В. Садикова была выяснена громадная поглотительная способность активированного древесного угля по отношению к ядовитым газам и парам.

Опыты по уплотнению ацетилена в указанных условиях продолжались до последнего времени и давали положительный результат. Несмотря на то, что внимание к конденсации ацетилена за последние годы, как видно из упомянутых выше работ, значительно возросло и было испытано влияние большого числа разнообразных катализаторов, а среди них почти всех металлов на течение процесса уплотнения ацетилена в ароматическую смолу, древесный уголь как таковой или в активированном состоянии не находил себе применения как контактное тело при конденсации ацетилена. Возможно, что это объясняется старым наблюдением Бертело, что вообще уголь (charbon) способствует разложению ацетилена при температуре красного каления стекла, когда имеет место превращение его в бензол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первые опыты конденсации ацетилена в контакте с углем велись мною с помощью В. Щербака. Мы исходили из чистого ацетилена, предварительно промывая его последовательно растворами хлорной ртути, азотнокислой меди и углекислого калия, а затем осушая твердым едким кали и хлористым кальцием.

Мы изучали превращения ацетилена при проведении его при температуре 600° через фарфоровую, покрытую внутри глазурью, трубку, имеющую около 80 *см* длины, при внутреннем диаметре 15 *мм*, не содержащую древесного угля. При этой температуре ацетилен пропускался с такой скоростью, что пузырьки газа, проходящие через промывалку, едва можно было считать. Ацетилен конденсируется далеко не весь; значительные количества его проходят через трубку в неизмененном состоянии, что видно по осадку, даваемому аммиачным раствором полухлористой меди.

В течение 20-часовой непрерывной работы нами собрано в охлажденном приемнике 27,4 *г* конденсата (что составляет около 12,5% на пропущенный ацетилен), имевшего темный цвет и показавшего уд. вес d^{21} 0,9468. Углистой массы в фарфоровой трубке вследствие разложения ацетилена найдено было свыше 4 *г*.

Второй опыт поставлен был в присутствии активированного угля; березовый уголь взят в виде хорошо обожженных кубиков. Выяснилось, что в присутствии угля опыт конденсации можно вести при более высокой температуре (640—650°) вне опасности взрыва ацетилена с разложением его на элементы. При таком же быстром темпе прохождения газа через трубку собрано было в течение 20 час. 116,3 *г* конденсата с ясно выраженным дихроизмом, имевшего цвет чая средней крепости, что позволяло определить его показатель преломления ($n_D{}^{16}$ 1,5445). Следующий опыт при температуре 650—660° дал за 3 часа 18,5 *мл* конденсата такого же цвета с уд. весом d^{19} 0,9343 и с $n_D{}^{19}$ 1,5477. При более быстром прохождении ацетилена через трубку выходы на смолу повышаются; так за 7 час. работы получено 110 *г* смолы, имевшей уд. вес d^{20} 0,951. В одном из опытов скорость прохождения ацетилена через нагретую трубку была увеличена применением более узкой фарфоровой трубки, причем за 11 час. работы получено 180 *г* конденсата.

Пройдя трубку с углем, ацетилен в главной массе уплотнился; меньшая часть его вышла в неизмененном состоянии, и еще гораздо меньшая претерпела глубокий распад. Благоприятное влияние угля на ход процесса не подлежит, таким образом, сомнению. Настолько легко и сравнительно быстро идет конденсация ацетилена, что проведение газа через трубку с углем может служить простым лекционным опытом и заменить ставший историческим прием Бертело — накаливание ацетилена под ртутью в изогнутой тугоплавкой трубке.

В дальнейшем мы вели опыты по уплотнению ацетилена в гораздо большем масштабе и в течение более продолжительного времени с перерывами в одной и той же трубке и с одним и тем же углем. Источником ацетилена служил нам стальной баллон, в котором находился растворенный под давлением в ацетоне, очищенный от обычных примесей ацетилен.

Из этого баллона ацетилен выходил под небольшим давлением и прежде всего поступал в газовый счетчик, откуда через промывалки с водой, с бисульфитом натрия (для удаления следов ацетона), с крепким раствором поташа проходил дальше для сушения через две колонки со сплавленным хлористым кальцием. Вполне сухой ацетилен вводился в тугоплавкую стеклянную трубку из иенского стекла, длиной около 1 *м* и внутренним диаметром от 15 до 24 *мм*, помещенную в электрическую печь, которая располагалась в немного наклоненном положении, чтобы облегчить стекание жидких продуктов реакции. Часть трубки, обогреваемая печью, на протяжении около 70 *см* заполнялась кусочками активированного березового или липового угля, обезвоженного перед самым опытом при температуре 500—600°. Для трубки диаметром 20 *мм* это рабочее пространство составляет объем в 220 *мл* и вмещает 44 *г* березового угля. Трубка посредством форштосса соединялась со змеевиком, охлаждаемым льдом, а змеевик — с приемником, также охлажденным льдом и снабженным краном, позволяющим в любой момент отбирать скопившийся жидкий конденсат.

Посредством отводной трубки приемник был соединен со вторым приемником, также охлаждавшимся; в нем конденсировались легколетучие продукты реакции. Аппарат замыкался двумя змеевиковыми промывалками с чистым соляровым маслом, которое удерживало наиболее трудно сгущающиеся части конденсата. Пройдя эти промывалки, газы по отводной трубке выносились в тягу; время от времени они испытывались на содержание в них ацетилена, а в некоторых опытах на пути газов ставилась промывалка с бромной водой для поглощения непредельных летучих углеводородов как вторичных продуктов, образующихся в небольшом количестве при уплотнении ацетилена.

Температура измерялась платино-иридиевым термоэлементом Лешателье. Термоэлемент, помещенный в фарфоровую или кварцевую трубочку, находится в пространстве между трубкой, через которую проходил ацетилен, и внутренними стенками печи и укреплялся у стенки реакционной трубки таким образом, что спай термоэлемента находился на расстоянии 25—30 *см* от отверстия печи.

Средняя скорость газового тока измерялась числом литров ацетилена, прошедшего через счетчик в 1 час. Выход жидкого конденсата исчислялся по количеству ацетиленовой смолы, образовавшейся из 100 *л* пропущен-

ного при постоянной скорости газа, принимая, что при комнатной температуре грамм-молекула ацетилена занимает объем в 24 *л*, т. е. 1 *л* ацетилена весит 1,08 *г*.

Условия опыта

Перед началом опыта воздух из прибора вытеснялся ацетиленом, и нагревание начиналось тогда, когда проба мыльной водой показывала, что весь аппарат наполнен только ацетиленом.

Одним из важных условий реакции является скорость прохождения ацетилена через трубку и связанная с нею продолжительность пребывания частиц ацетилена в соприкосновении с контактным телом при высокой температуре. Путем многих опытов было установлено, что, по-видимому, наиболее благоприятной, в смысле выхода на конденсат, является скорость ацетилена, равная 20 *л/час*; такая скорость обыкновенно и поддерживалась во время эксперимента.

При внутреннем диаметре трубки 20 *мм* рабочее пространство ее занимает объем 220 *мл*, как указано выше. При таких условиях, принимая во внимание общий объем пор угля и его удельный вес, каждая частица ацетилена остается в нагретом пространстве 36 сек.

Другим важным условием реакции является температура. Лучше всего происходит уплотнение ацетилена при 650°, о чем можно судить по следующим наблюдениям: если постепенно повышать температуру печи, непрерывно пропуская газ через трубку, то при 450° и скорости 15—20 *л/час* появляется белая дымка паров, выходящих из трубки и не конденсирующихся при охлаждении. С повышением температуры дымка желтеет и становится более тяжелой. При 550° и скорости в 20 *л/час* на стенках трубки, выступающих из печи, появляются капельки жидкого конденсата, и довольно густая дымка наполняет холодильник и приемник и, не сгущаясь, проходит дальше. При 580—600° жидкая смола образуется уже в заметной степени, хотя и сопровождается большим количеством неконденсирующейся дымки. С этого момента производилось сравнение объемов входящих в прибор и выходящих из него газов и анализировались газообразные продукты реакции. Это легко сделать, если поставить в конце прибора большую газовую бюретку Бунте на 500 *мл* и, фиксируя время, собирать в нее выходящие из прибора газы, отмечая по счетчику, какой объем ацетилена вошел в нагретую трубку за тот же промежуток времени.

Благодаря ограниченному количеству ацетилена, которым мы могли располагать, нельзя было повторять эти измерения по нескольку раз и сделать подробный анализ газов, выходящих из аппарата при различных температурах. Пришлось ограничиться определением содержания

в них тяжелых углеводородов, поглощающихся бромной водой. Однако и на основании таких данных можно составить себе представление о ходе процесса уплотнения с изменением температуры.

Оказалось, что при 580—600° газы выходят из аппарата со скоростью 12 *л/час*, т. е. после реакции сокращаются в своем объеме на 40%. Они состоят на 96% из непредельных углеводородов с преобладанием в них неизмененного ацетилена. Выход жидкого конденсата составляет около 15% от веса прошедшего через трубку ацетилена. При 620—630° и той же начальной скорости газового тока дымка еще не исчезает, жидкий конденсат медленно стекает в приемник, и объем выходящих газов составляет всего 25% от объема поступившего в прибор ацетилена; газы эти содержат до 60% тяжелых углеводородов, а выход жидкой смолы равняется уже 45%.

При 650—655° и той же скорости неконденсирующейся дымки совсем уже не наблюдается, а жидкий конденсат образуется с наибольшим выходом. Газы, выходящие из прибора, составляют 15—20% объема входящего ацетилена и содержат 42—43% тяжелых углеводородов, с преобладанием в них ацетилена. Выход жидкого конденсата достигает 70—74% от веса ацетилена (76—80 *г* смолы на 100 *л* ацетилена). Скорость газового тока в течение часа нередко несколько менялась, обыкновенно в пределах 1—2 *л*; температура точно так же не оставалась вполне постоянной, но колебания ее не превышали 10°. Поэтому и количества смолы, собираемой в приемнике в течение часа, колебались от 15 до 16 *г*.

Если нагревать печку выше 655°, то снова появляется дымка, но уже темнооранжевого цвета; смола становится черной и густеет, а стеклянная трубка заметно размягчается. Поэтому при температуре выше 655—660° продолжительные опыты не производились. Гораздо удобнее вести реакцию в фарфоровых трубках, но, начав работать в фарфоровой трубке, мы должны были, за невозможностью в последние годы иметь их в России, продолжать работу в тугоплавких трубках иенского стекла. По окончании опыта, продолжавшегося 5—8 час., а иногда 12 час., трубка охлаждалась в токе ацетилена.

Таким образом, применение активированного древесного угля в качестве контактного вещества существенным образом влияет на наиболее нормальное течение реакции уплотнения ацетилена; этим оправдываются приведенные выше соображения о роли угля как сильно пористого коллоида, в порах которого частицы ацетилена, находясь под большим давлением, сохраняют при высокой температуре свою устойчивость, не взрывают и не разрушаются, что и обусловливает нормальное течение процесса конденсации ацетилена. Если все прежние опыты неоднократно приводили к заключению, что при конденсации ацетилена образование ароматических углеводородов представляет собой лишь побочное явление, наряду с доминирующим разложением ацетилена на элементы, то в на-

нем случае наблюдается как раз обратное. Главная масса ацетилена уплотняется именно в ароматические продукты с преобладанием в них, как ниже увидим, бензола, и только самая незначительная часть его разлагается более глубоко. После продолжительной работы древесный уголь покрывается небольшим плотным налетом, который на стенах трубки отлагается в виде тонкой черной пленки с металлическим блеском, но трубка не закупоривается в течение многих часов работы, если избегать перегревания и поддерживать постоянную скорость, не допуская перерывов в пропускании ацетилена. Считаем нужным отметить, что в одном из опытов уголь выдержал 40 час. работы при 650—655°, не закупоривая трубку, после чего был заменен свежим, исходя из других соображений. Находящийся в трубке контактный уголь, удерживающий в своих порах частицы ацетилена, в значительной степени устраняет вредное влияние накаленных стенок трубки, соприкосновение с которыми вызывает разложение ацетилена. Полученные нами выходы на ароматическую смолу, превышающие 70% от взятого в работу ацетилена, могут быть, без сомнения, еще повышены, если выходящие из прибора газы, содержащие и ацетилен, подвергнуть вновь нагреванию, собрав их предварительно в газометр, или по выходе из первой печи пропустить их во вторую печь через трубу с древесным углем.

Продукты реакции

1. При пропускании выходящих из прибора после реакции газов через бромную воду констатирован, наряду со значительным количеством тетрабромида ацетилена, бромистый этилен, кипевший при 130—132°.

2. После каждого опыта из солярового масла в промывалках отгонялось небольшое количество поглощенных им углеводородов с т. кип. 30—100°, составлявших около 2—3% от веса уплотнившегося ацетилена. Эта фракция легких углеводородов имела показатель преломления n_D^{19} 1,4868, что указывало на значительное содержание в ней бензола. Фракция эта собиралась отдельно и присоединялась к головной фракции главного конденсата после его разгонки.

3. Во втором охлаждаемом приемнике скоплялось очень небольшое количество прозрачной жидкости (бензол), которая присоединялась к главной массе конденсата.

4. В первом от печи приемнике собирается главный конденсат: красно-бурая с ароматическим запахом смола; цвет и прозрачность ее зависят от температуры опыта и свежести контактного материала. Если применяется свежий уголь, то первые порции конденсата совершенно прозрачны, представляют почти чистый бензол, но по мере того, как конденсация продолжается, жидкость желтеет, краснеет и становится непрозрачной. При сравнительно низких температурах опыта прозрачность конденсата

сохраняется во все время реакции, так что для таких образцов смолы можно определить показатель преломления. Например, для смолы уд. веса d^{23} 0,940 показатель преломления $n_D{}^{23}$ 1,586.

При перегревании трубки смола буреет и становится иногда совсем черной благодаря появлению в ней взвешенных углистых частичек, оседающих на стенках змеевика и приемника.

Удельный вес конденсата колебался, в зависимости от температурных условий опыта, от 0,911 (600°) до 0,995 (660°) при скорости в 20 *л/час.*, но ни разу не оказался выше единицы. Уже по этим свойствам наш конденсат в значительной степени отличался от смолы, получавшейся у Мейера. В его условиях выход на смолу составлял в среднем 31,5%; она представляла собой непрозрачную темную жидкость с удельным весом от 1,025 до 1,072, и при разгонке ее фракция, соответствующая «сырому бензолу», кипящая до 150°, для разных полученных им образцов конденсата составляла от 8,4 до 30,4%, а неперегоняющаяся часть смолы — от 27,4 до 44%. В этом отношении разница в характере конденсатов Мейера и наших особенно велика; так, конденсат, полученный в присутствии древесного угля, при фракционировке дает следующие результаты.

I. 904 *г* конденсата, составленного из четырех образцов смолы, имевших уд. веса 0,9620, 0,9720, 0,9730 и 0,9800, при перегонке распределились таким образом:

Фракция	20—150°	составила 45%
	150—250°	» 13,9%
	104—300° (13 *мм*)	» 29,0%

Пек + масляный остаток составил 12,0%

Нужно заметить, что «сырого бензола», отгоняющегося до 150° из некоторых конденсатов, случалось получать в количествах, доходящих до 50% от веса смолы.

II. Конденсат с самым высоким уд. весом (0,995) дает «сырого бензола» несколько меньше (42,3%), но среднего масла (150—250°) — больше (17,5%).

При тщательной фракционировке «сырого бензола» оказалось, что он состоит главным образом из бензола с небольшой примесью толуола с ксилолом, а фракция 79—115° составляет 40% от всей массы смолы.

Исследование отдельных фракций

Если перегонять смолу с дефлегматором Вигре длиной 1 *м*, соединив холодильник с приемником, охлаждаемым до —20°, то можно собрать в небольшом количестве фракцию, кипящую от 18 до 79°. В той части ее, которая кипела от 50 до 60°, оказалась примесь ацетона, вынесенного из

баллона ацетиленом и вполне не связанного, несмотря на принятые предосторожности. Поэтому вся легкая фракция эта обработана была насыщенным раствором бисульфита натрия. Осталось очень мало углеводорода, который после промывания щелочью и сушения был перегнан. Всего получено около 1 *мл* углеводорода, кипящего от 40 до 50°. Более низкокипящие части, за малостью их количества, собрать не удалось. Анализ этого углеводорода дал 87% углерода и 11% водорода. За присутствие в нем диацетилена (C_4H_4), на возможность образования которого указал еще Бертело, несколько загрязненного посторонним углеводородом, говорит его отношение к аммиачному раствору окиси серебра; образуется белый осадок, который быстро буреет и выделяет металлическое серебро. В растворе хлороформа бром энергично присоединяется к углеводороду, но выделить кристаллический бромид не удалось, так как вскоре же последовало осмоление продукта реакции.

Бензол. Из упомянутой выше фракции 79—115° после нескольких перегонок выделена часть, кипевшая при 79—80° (738 *мм*) и показавшая такие константы: $d_4^{12,5}$ 0,8857 и $n_4^{12,5}$ 1,5040.

Так как фракция эта не оказалась вполне пассивной к перманганату, то она была обработана крепкой серной кислотой, которая поглотила около 3% от всего углеводорода. После промывания щелочью, водой и высушивания над хлористым кальцием и перегонки над натрием вполне чистый бензол отошел весь без остатка при 79,6° (747,5 *мм*).

Из 904 *г* смолы получено 303,3 *г* вполне чистого бензола, т. е. 33,5%. Принимая во внимание потери при перегонке, можно принять, что выход на химически чистый бензол составляет не менее 35%.

Так как в данном случае у нас имелся синтетический бензол из ацетилена, то представлялось необходимым определить его главнейшие константы: удельный вес и показатель преломления.

Удельный вес определен в пикнометре емкостью 6,05 *мл*. Два определения дали такой результат: d (20°) 0,88049 и 0,88047; d_4^{20} 0,8790. Кнопс [12] для бензола дает d_4^{20} 0,8801, а Вегман [12] для этой же температуры 0,8791.

При определении показателя преломления мы получили следующие данные, не вполне совпадающие с данными упомянутых исследователей: n_C^{20} 1,49678; n_D^{20} 1,50148; n_F^{20} 1,51350; n_G^{20} 1,52375.

Толуол. Фракция 109—111°, подобно «сырой» бензольной фракции, содержала незначительное количество непредельного углеводорода, от которого была освобождена промыванием серной кислотой. После этого она кипела в пределах одного градуса 109—110° (739 *мм*) и показала n_D^{12} 1,5055. Толуола в ацетиленовой смоле содержится не более 4%.

п-Ксилол. Фракция «сырого бензола», перешедшая от 135 до 145°, после обработки ее крепкой серной кислотой, промыта щелочью и перегнана с водяным паром. Полученный углеводород — 3,8 *г* (0,42% от всей

смолы) с т. кип. 130—140° и n_D^{10} 1,5200 — был окислен при нагревании на водяной бане щелочным перманганатом; после отделения от перекиси марганца сгущенный раствор разложен серной кислотой, причем выделилась кристаллическая кислота; она подвергнута перегонке с водяным паром, но летучих кислот не образовалось. Выпавшая кислота оказалась терефталевой; она почти нерастворима в горячей воде, возгоняется без плавления. Анализ серебряной соли ее дал такой результат:

0,1421 г вещ.: 0,0802 г Ag
Найдено %: Ag 56,44
$C_8H_4O_4Ag$. Вычислено %: Ag 56,81

В означенной фракции нам удалось, таким образом, констатировать присутствие только *n*-ксилола.

Стирол. Для обнаружения стирола фракция 140—150° взбалтывалась с бромной водой. Выпавший дибромид стирола, перекристаллизованный из спирта, плавился при 73°.

Инден. Из фракции 150—180°, после обработки ее бромной водой и перегонки полученного бромида с водяным паром, выделен оксибромид индена, плавящийся при 130°.

Нафталин. Фракции 180—200° и 200—250° при стоянии и вымораживании обильно выделили кристаллы, которые по перекристаллизации из спирта плавились при 80° и представляли нафталин. Из 553 г смолы получено 30 г чистого нафталина, что составляет около 6—7% веса смолы.

Флуорен. Фракции, кипевшие от 155 до 205° (13 *мм*), а при обыкновенном давлении от 275 до 330°, застывали на холоду. Кристаллический продукт был отделен и после перекристаллизации из алкоголя дал т. пл. 115—116°. Выход на чистый флуорен составлял около 1%. В действительности нафталина и флуорена в названных фракциях смолы содержится гораздо больше.

Антрацен. Из антраценового масла, кипящего выше 270°, выделен «сырой» антрацен, давший после перекристаллизации из алкоголя т. пл. 208°. Таким образом, в полученной в наших условиях ацетиленовой смоле найдены все главные представители ароматических углеводородов.

Небезынтересно было сравнить общий характер каменноугольной смолы различного происхождения со смолой ацетиленовой.

По определению Лунге и Шмидта, каменноугольная смола из германского и канадского угля характеризуется такими данными:

	Германская смола d^{15} 1,1198, %	Канадская смола d 1,088, %		Германская смола d^{15} 1,1198, %	Канадская смола d^{15} 1,088, %
Легкое масло до 170° . . .	6,55	1,26	Пек . . .	30,55	53,03
Среднее » до 230°	10,54	14,73	Вода . . .	Следы	1,52
Тяжелое » до 270° . . .	7,62	7,07	Потери . .	0,39	1,01
Антраценовое масло . . .	44,35	21,38			

Ацетиленовая смола, по данным Р. Мейера, полученная при разных скоростях прохождения ацетилена через печи:

d 1,050	%	*d* 1,072	%
I. 50—150°	от 30,4 до 23,5	II. 50—150°	от 10,3 до 9,10
150—250°	» 25,4 » 27,9	150—250°	» 20,3 » 15,5
250—300°	» 15,6 » 20,8	250—300°	» 15,8 » 17,1
350—550° + пек	от 28,6 до 27,8	350—450°	» 9,6 » 16,7
		Пек	» 44,0 » 41,6

Ацетиленовая смола, полученная нами:

d 0,09620; 0,9720; 0,9730 и 0,9800

Легкое масло до 170°	49,00 (45% до 150°)
Среднее » » 230°	11,71
Тяжелое » » 270°	9,54
Антраценовое масло	21,17
Пек	6,80
Потери	1,78
	100,0

Среднее масло застывает при обыкновенной температуре в желтую кристаллическую массу, пропитанную жидкостью; содержит много нафталина.

Анализ масла дал такой результат:

0,1837 *г* вещ.: 0,6267 *г* CO_2; 0,1156 *г* H_2O

Найдено %: C 93,05; H 7,04

$C_{10}H_8$. Вычислено %: C 93,69; H 6,31

Тяжелое масло представляет зеленоватую массу с обильно выпавшими кристаллами флуорена.

Антраценовое масло окрашено в гранатово-красный, а не в зеленый цвет, как это характерно для антраценового масла каменноугольной смолы. Анализ дал такие числа:

0,1209 *г* вещ.: 0,4149 *м* CO_2; 0,0700 *г* H_2O

Найдено %: C 93,55; H 6,46

(C_2H_2). Вычислено %: C 92,24; H 7,76

$C_{14}H_{10}$. Вычислено %: C 94,33; H 5,67

При охлаждении выделяет кристаллическую массу; последняя содержит в значительном количестве антрацен. Проба «сырого» антрацена была окислена хромовой кислотой в антрахинон, а последний при обработке цинковой пылью и щелочью дал характерную реакцию на оксантранол.

Сравнивая данные Мейера с нашими, видим, что ацетиленовая смола, получившаяся под влиянием контакта с древесным углем, резко и оп-

ределенно отличается от смолы, получаемой в иных условиях: она несравненно богаче легким маслом; среднее и тяжелое масло содержится в ней в количествах, близких к нормам этих продуктов для каменноугольной смолы, и в гораздо меньших количествах, нежели в смоле Мейера. Что касается пека, то содержание его в нашей смоле очень незначительное (6,8%), сравнительно с тем количеством, которое находится в смоле каменноугольной (30,55—44,35%) и в смоле Мейера (28,6—41,6%).

Бензин из ацетилена. Легкое масло ацетиленовой смолы, кипящей до 150°, восстановлено над никелем; получена смесь предельных циклических углеводородов с исключительным преобладанием в ней циклогексана. Она имеет свойства: т. кип. 70—110°; d_4^{20} 0,7805 и n_D^{24} 1,4238. При —15° смесь еще не застывает. Это и есть синтетический бензин высокого качества, выход которого определяется выходом легкого материала (около 50%), состоящего главным образом из бензола. Продукт этот сильно отличается от бензина, полученного Сабатье и Сандереном восстановлением конденсата, собранного в условиях действия никеля на ацетилен при низкой температуре. Их бензин при т. кип. 70—100° имеет d 0,751; высшая фракция 100—125° обладает уд. весом d^0 0,762.

Уплотнение ацетилена под влиянием платины и палладия. По Сабатье и Сандерену, платиновая чернь, подобно мелкораздробленному кобальту и железу, действует на ацетилен разрушающим образом, причем наблюдается раскаливание и обугливание металла, сопровождающееся частичным восстановлением ацетилена и образованием малых количеств ароматических углеводородов. При смешении ацетилена с водородом и нагревании выше 180° наблюдается приблизительно такая же картина.

Чтобы проследить в несколько измененных условиях влияние платины и палладия на образование жидких продуктов уплотнения ацетилена, нами были поставлены следующие опыты:

1. Ацетилен пропускался над платинированным асбестом со скоростью до 10 *л/час*, причем при обыкновенной температуре уплотнения замечено не было.

Едва заметная конденсация с образованием жидкого продукта начинается при 300°. Но при 650° и скорости газа 15—20 *л/час* уплотнение происходит интенсивно; образуется светложелтая совершенно прозрачная ароматическая смола с выходом 45—50% при уд. весе d^{20} 0,974; n^{20} 1,5809. Из этой смолы фракция до 150° составляет 45%.

Конденсация сопровождается, однако, и одновременным разложением ацетилена, и платинированный асбест покрывается сажей, тем не менее течение реакции может продолжаться до 15 час. без закупоривания трубки.

Особенностью этой смолы является очень малое количество пека (5%), получаемого при ее разгонке, что указывает на то, что платинированные

нити асбеста, обладая большой поверхностью, также благоприятно влияют на конденсацию ацетилена; но, к сожалению, процесс нельзя вести продолжительное время из-за имеющего место разложения ацетилена.

Ацетилен при пропускании над палладированным асбестом при обыкновенной температуре не изменяется, но конденсация становится заметной при 330°, причем трубка довольно быстро заполняется выделяющейся сажей, так что опыт приходится прекращать. Выходы на конденсат очень малы, и свойства его совершенно другие: он содержит непредельные углеводороды и быстро чернеет, осмоляясь, на воздухе. Палладий совершенно непригоден, таким образом, для конденсации ацетилена.

Надо было еще испытать отношение ацетилена при контакте его с тонкими нитями прокаленного чистого асбеста.

Оказалось, что и в этом случае конденсация также имеет место при 650°, но получается более густая ароматическая смола черного цвета с уд. весом d^{19} 1,000, выход которой составляет 40%. Конденсация протекает спокойно, без вспышек, но асбест быстро покрывается сажей вследствие разложения ацетилена. Продолжительное время процесс вести нельзя.

Как известно, Сабатье и Сандерен, повторяя опыты Муассана и Муре, нашли, что свежевосстановленный никель, соприкасаясь с ацетиленом при температуре около 180°, не только разрушает ацетилен с выделением угля, самораскаляясь при этом и вызывая конденсацию не претерпевшего еще разложения ацетилена на ароматические углеводороды, но что под влиянием никеля здесь еще идут и процессы гидрогенизации как самого ацетилена, так и продуктов его уплотнения.

Никель при контакте с ацетиленом, на основании их наблюдений, вызывает тройной эффект: а) быстрое разложение ацетилена с выделением угля и водорода и полимеризацию его в ароматические углеводороды; б) уплотнение ацетилена в твердый углеводород, идентичный с купреном $(C_7H_6)_x$, который, по всей вероятности, есть гексафенилциклогексан $C_6H_6(C_6H_5)_6$; в) гидрогенизацию ацетилена и образовавшихся из него предельных и ароматических углеводородов.

* * *

Ведя конденсацию ацетилена в контакте с древесным активированным углем, мы обращаем внимание на следующие преимущества нашего метода:

1. Реакцию можно вести при высокой температуре (600—650°), наиболее благоприятной для процесса уплотнения ацетилена.

2. Благодаря присутствию угля конденсация протекает спокойно, без вспышек, без взрывов ацетилена, и нет надобности разбавлять его каким-либо индифферентным газом.

3. Отложение углистой массы на контактном материале самое незначительное.

4. Уплотнения ацетилена в твердый углеводород — купрен не наблюдается.

5. Гидрогенизация образующихся ароматических углеводородов почти не имеет места, на что указывают анализы среднего и антраценового масел.

6. Среди продуктов конденсации доминирующее положение занимает бензол.

Невольно задаешь себе вопрос: сможет ли синтетическое получение бензола из ацетилена иметь какое-либо значение в техническом производстве, хотя бы в будущем? На этот вопрос, мне кажется, сможет ответить только далекое от нас будущее, когда, быть может, выгоднее станет ароматические углеводороды получать не из каменноугольной смолы, а исходя непосредственно из угля, через кальций-карбид, и классический в истории химии синтез Бертело, в видоизмененных условиях его проведения, ляжет тогда в основу производства бензола, нафталина и прочих ароматических углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Berthelot. Ann. Chim., [3], **53**, 69, 1858.
2. M. Berthelot. Ann. Chim., [4], **9**, 445, 1866; **12**, 53, 1867.
3. H. Moissan, C. Moureu. C. r., **122**, 1240, 1896.
4. Erdmann, Kettner. Z. ang. Ch., **18**, 49, 1898.
5. H. Alexander. Ber., **32**, 238, 1899.
6. P. Sabatier, J. B. Senderens. C. r., **130**, 250, 1900.
7. R. Meyer. Ber., **45**, 1609, 1912; R. Meyer, A. Tanzen. Ber., **46**, 3183, 1913; R. Meyer, R. Fricke. Ber., **47**, 2765, 1914; R. Meyer, H. Wesche. Ber., **50**, 422, 1917; R. Meyer, W. Meyer. Ber., **51**, 1571, 1918; R. Meyer, K. Täger. Ber., **53**, 1261, 1920.
8. S. Hilpert. Zbl., 1919. I, 709.
9. E. Tide, W. Jenisch. Zbl., 1921. I, 727.
10. А. Е. Чичибабин. ЖРХО, **47**, 703, 1915.
11. R. W. Bunsen. Ann. Phys., **20**, 545, 1883; **24**, 326, 1885.
12. Landolt-Börnstein. Phys.-Chem. Tabellen, S. 1025, IV Auflage, Berlin, 1912.

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ КАК ГИДРО-И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Совместно с М. Б. ТУРОВОЙ-ПОЛЯК

Ber., 58, 1298—1303, 1925 [93]

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Общеизвестные исследования Сабатье и Сандерена о гидрировании ненасыщенных соединений, особенно ароматических углеводородов, придают никелю как катализатору особое значение. Все значительные работы этих авторов как теоретические, так и практические были выполнены при помощи этого металла, и тем самым никелю было обеспечено широкое применение. Оба автора указывают на значение никеля, как исключительно активно гидрирующего катализатора, и на его специфическое действие на бензол [1]: «Активность никеля, вызывающего гидрогенизацию бензола, является следствием специфических свойств этого металла». В самом деле, особенность никеля выражается в том, что близкий ему по химической природе кобальт гораздо менее пригоден для указанных целей, а железо вообще не способно гидрировать ароматическое ядро. В равной мере пассивно ведет себя и губчатая платина. И платиновая чернь оказалась в условиях восстановительного катализа менее активной, чем никель. По мнению Сабатье и Сандерена, платиновая чернь является более слабым катализатором, даже чем кобальт.

Каталитическая активность металлов зависит, однако, от их физического состояния и степени их дисперсности. Последняя, в свою очередь, зависит от примененного способа размельчения металлов.

Н. Д. Зелинский [2] уже давно показал, что процесс дегидрогенизации гексагидроароматических углеводородов, количественно протекающий под действием палладия и платины, при определенных температурах является обратимым процессом и, следовательно, может повести к гидрогенизации бензольных углеводородов. Такой процесс протекает при температурах значительно более низких (100—150°), нежели оптимальная температура (180°), указанная Сабатье и Сандереном для никеля. Мы убедились теперь в том, что никель не обладает специфическими особенностями катализатора для восстановления бензола и что этот металл во многих случаях может быть заменен с успехом палладием или платиной, тем более, что каталитические свойства этих металлов в значительно меньшей мере, чем свойства никеля, ведут к вторичным воздействиям катализатора на образовавшиеся продукты дегидрогенизации и восстановления. Таким образом, платиновая, а также и палладиевая чернь при правильном их приготовлении являются прекрасными катализаторами.

Описание опытов

В настоящей работе мы пытались установить, насколько может идти речь об активности в указанном отношении других благородных металлов, как, например, рутения, родия и иридия, и отличаются ли по каталитическим свойствам эти металлы от платины, палладия и никеля.

Мы пытались установить, как влияет на ход реакции замена одного металла другим. При этом имелась в виду реакция, при которой пары ароматического углеводорода в атмосфере водорода или же пары гидроароматического углеводорода в отсутствие свободного водорода приводятся в контакт с названными металлами.

Все выполненные нами опыты проводились всегда в одинаковых условиях, за исключением температурных. При гидрировании водород подавался с такой скоростью, чтобы газ выделялся из реакционной трубки в количестве приблизительно 60 пузырьков в минуту. Углеводород пропускали со скоростью одной капли в минуту; это соответствует в случае бензола 0,0154 *г*, в случае гексаметилена 0,0127 *г* в минуту (0,924 и соответственно 0,762 *г* в час). Содержание благородных металлов в катализаторе составляло 30%, так же как и в случае никелевой черни.

Соответствующий катализатор помещался каждый раз в кварцевую трубку длиной 40 *см* и шириной 7 *мм*. Полезный объем трубки составлял 22,8 *мл*. Металл в виде черни распределялся в трубке слоем в 29 *см*. Каталитический эффект оценивался по показателю преломления полученных катализатов. Родиевый, палладиевый, иридиевый и платиновый катализаторы, которые мы применяли в этой работе, были приготовлены следующим образом.

Волокнистый асбест, совершенно чистый, предварительно промытый щелочью, затем азотной кислотой и теплой водой, пропитывался концентрированным, слабо подкисленным раствором соответствующих хлоридов. После охлаждения асбест обрабатывался 35%-ным раствором формалина, причем в случае платины и иридия на 1 *г* металла было взято 2,5—3,0 *мл* формалина, в случае же палладия и родия — 4,5—5,0 *мл*.

После того как смесь хлорида и формалина впиталась в асбест, все вместе было обработано при охлаждении небольшим избытком 50%-ного раствора едкого кали (10—12 *г*). При этом металл осаждается на асбестовые волокна на холоду, причем последние чернеют. Реакцию доводят до конца нагреванием реакционной смеси на водяной бане. Металлизированный таким образом асбест отмывался от щелочи водой, а к концу — водой, подкисленной уксусной кислотой, затем сушился при 120°. Как видно, для восстановления упомянутых металлов мы пользовались методом Лёва, предложенным им для получения платиновой черни. При обработке хлористого рутения щелочью и раствором формалина (4 *мл* на 1 *г* металла) не удается на холоду получить рутениевую чернь. Реакция начинается

только при нагревании (60—65°). В остальном метод получения аналогичен указанному выше.

Никелевые катализаторы

I. Совершенно чистый асбест насыщают концентрированным раствором хлористого никеля, затем формалином (4 *мл* на 1 *г* металла) и, наконец, обрабатывают небольшим избытком раствора едкого кали. Никель не восстанавливается ни на холоду, ни при нагревании, и асбест остается окрашенным в яблочно-зеленый цвет отложившимся на нем гидратом закиси никеля. После отмывания и высушивания катализатор восстанавливается водородом сначала при 300°, а затем при 350°. Только при 350° достигается полное почернение асбестовых волокон.

II. Углекислый никель получают обработкой азотнокислого никеля концентрированным раствором соды, отмывают до нейтральной реакции, сушат в эксикаторе и восстанавливают при 310—320°. Проба таким образом полученного черного порошка никеля сильно разогревается на воздухе.

III. Продажный порошкообразный металлический никель (Кальбаум) путем нагревания в течение 4 час. в токе водорода при 310° освобождается от следов влаги и окиси.

IV. Для сравнения мы применили также и никелированный асбест, который в нашей лаборатории обычно употребляется для целей каталитического гидрирования. Препарат получают насыщением чистого волокнистого асбеста концентрированным раствором азотнокислого никеля; затем смесь прокаливают в фарфоровом тигле до полного удаления окислов азота и восстанавливают в течение 5 час. при 310°. При этой температуре восстановление не идет до конца, и содержимое трубки не становится совершенно черным.

V. Катализатор по Сабатье [3], приготовленный, как предыдущий препарат, но без применения асбеста в качестве подложки.

VI. Никель, осажденный на глиноземе по Н. Д. Зелинскому и В. И. Комаревскому [4].

Для удаления следов влаги и адсорбированного кислорода все перечисленные катализаторы нагревались в трубке до 150° в токе водорода. Затем устанавливали нужную температуру и после этого в случае бензола начинали, не прерывая тока водорода, гидрогенизацию, а в случае гексаметилена — без подвода водорода — его дегидрогенизацию. Пары бензола и соответственно гексаметилена проводились через трубку только один раз.

Из данных табл. 1 видно, что не только платина, но также иридий, родий и рутений могут быть с успехом применены в широких температурных пределах (100—180°) для гидрогенизации бензола.

Они полностью переводят бензол в гексаметилен как при 100°, так и при 180°. При 200—210° становится заметным процесс дегидрогенизации

даже в присутствии свободного водорода. Исключение в этом отношении составляет иридий. Гидрирующая способность палладия несколько отстает, и полное гидрирование бензола наступает только при 155—180°.

Особенно активным в широких температурных пределах хорошо действующим катализатором гидрогенизации оказалась никелевая чернь I. Она была получена восстановлением гидрата закиси никеля формальдегидом в присутствии щелочи (KOH). Гексаметилен, полученный при помощи этого катализатора в пяти опытах, проведенных при разных температурах, обладал одним и тем же коэффициентом преломления. В отличие от никелевых катализаторов, приготовленных другим образом, никелевая чернь I обладала такой же восстановительной способностью, как великолепно работающие платиновые, иридиевые, родиевые и рутениевые катализаторы.

Никель II, полученный восстановлением углекислого никеля, оказался очень слабо действующим катализатором гидрогенизации.

Совершенно непригодным к употреблению оказался никель III в форме мелко раздробленного металла.

Никелированный асбест IV начинает хорошо гидрировать уже при температуре ниже 130°. Никелевый катализатор V дает хорошие результаты при гидрогенизации бензола в пределах от 130 до 180°.

Никель, высаженный на глиноземе (VI), проявляет свою высокую активность, начиная с 175—180°. Даже при относительно высокой температуре (250—260°) палладий, платина, иридий и родий способствуют гидрогенизации.

Как видно из табл. 1, для рутения возможность гидрогенизации при этой температуре очень слабо выражена. Даже при 300—310° бензол еще гидрируется в присутствии платины и родия. Напротив, в случае палладия гидрогенизация едва заметна (n_D^{21} 1,4890). В случае иридия и рутения она практически отсутствует. Что касается никеля, то катализаторы I, IV и V при температуре от 250 до 260° гидрируют еще сильно. Очень слабо выражена эта способность у никеля II и VI. При еще более высокой температуре (300—310°) все никелевые препараты теряют способность гидрогенизации.

За исключением рутения приведенные выше благородные металлы при повышенной температуре представляют собой превосходные дегидрогенизационные катализаторы. Так же ведут себя никелевая чернь I и никель II. Последний препарат при слабо выраженной гидрогенизационной способности при температуре 350—360° неожиданно проявил себя как активный дегидрогенизационный агент.

Рутений составляет исключение; он слабо дегидрирует, потому что, начиная уже с температуры 250°, сильно разлагает гексаметилен. Несмотря на охлаждение твердой углекислотой и спиртом не удалось получить в приемнике жидкий конденсат. Выделявшийся газ горел несветящимся пламенем. Для того чтобы собрать несколько капель катализата, нужно

Таблица 1

Гидрогенизация

Катализатор	Гидрирование бензола (n_D^{22} 1,4982) при различных температурах						
	100—110°	130—135°	155—160°	175—180°	200—210°	250—260°	300—310°
Pt	n_D^{21} 1,4254	n_D^{21} 1,4250	n_D^{21} 1,4246	n_D^{23} 1,4240	n_D^{23} 1,4376	n_D^{23} 1,4305	n_D^{22} 1,4607
Ir	n_D^{25} 1,4246	n_D^{26} 1,4251	n_D^{25} 1,4240	n_D^{23} 1,4235	n_D^{23} 1,4200	n_D^{22} 1,4325	n_D^{22} 1,4951
Pd	n_D^{23} 1,4397	n_D^{23} 1,4294	n_D^{22} 1,4270	$n_D^{21,5}$ 1,4254	n_D^{21} 1,4290	n_D^{21} 1,4440	n_D^{21} 1,4890
Rh	n_D^{20} 1,4250	n_D^{20} 1,4255	n_D^{20} 1,4288	n_D^{22} 1,4245	n_D^{23} 1,4301	—	n_D^{24} 1,4730
Ru	n_D^{22} 1,4252	n_D^{23} 1,4204	n_D^{24} 1,4220	n_D^{23} 1,4256	n_D^{24} 1,4267	n_D^{24} 1,4783	n_D^{24} 1,4965
Ni I	n_D^{23} 1,4244	n_D^{24} 1,4237	n_D^{24} 1,4243	n_D^{24} 1,4241	n_D^{23} 1,4249	n_D^{23} 1,4389	n_D^{22} 1,4951
Ni II	n_D^{21} 1,4835	n_D^{21} 1,4745	n_D^{21} 1,4689	n_D^{21} 1,4640	n_D^{31} 1,4665	n_D^{21} 1,4797	—
Ni III	n_D^{21} 1,4965	n_D^{21} 1,4965	n_D^{21} 1,4965	—	—	—	—
Ni IV	n_D^{24} 1,4790	n_D^{22} 1,4270	n_D^{22} 1,4248	n_D^{22} 1,4254	n_D^{22} 1,4294	n_D^{21} 1,4492	n_D^{21} 1,4980
Ni V	n_D^{21} 1,4380	n_D^{22} 1,4256	n_D^{23} 1,4253	n_D^{29} 1,4248	n_D^{23} 1,4293	n_D^{23} 1,4373	n_D^{25} 1,4964
Ni VI	n_D^{21} 1,4874	n_D^{24} 1,4635	n_D^{23} 1,4345	n_D^{23} 1,4259	n_D^{22} 1,4320	n_D^{22} 1,4880	n_D^{23} 1,4933

было увеличить приток гексаметилена до 5 капель в минуту. Анализом установлено, что выделявшийся газ состоял исключительно из метана и водорода в отношении 60 : 40.

Таким образом, было установлено, что рутений уже при 250—260° начинает дегидрировать гексаметилен, причем одновременно образующийся бензол расщепляется до метана. Аналогично вел себя в тех же условиях препарат никеля IV. При 300—310° наступало полное расщепление гексаметилена до метана. При этой температуре не удалось собрать конденсат даже при увеличении притока вещества до 5 капель в минуту. Для того чтобы вообще можно было собрать даже незначительные количества катализата, нужно было еще больше увеличить приток гексаметилена. Если вести процесс дегидрогенизации в токе водорода, то расщепление гексаметилена идет еще более энергично, и становится совершенно невозможным собрать сколько-нибудь заметное количество катализата. Никелевые препараты I, II и VI при температуре 350—360° разлагают как гексаметилен, так и образующийся из него бензол значительно слабее, чем рутений.

Таблица 2

Дегидрогенизация

Катализатор	Дегидрогенизация гексаметилена (n_D^{20} 1,4269) при различных температурах			
	200—210°	250—260°	300—310°	350—360°
Pt	n_D^{21} 1,4258	n_D^{21} 1,4342	n_D^{21} 1,4630	n_D^{21} 1,4965
Ir	n_D^{21} 1,4230	n_D^{21} 1,4225	n_D^{23} 1,4544	n_D^{24} 1,4954
Pd	n_D^{22} 1,4260	n_D^{22} 1,4311	n_D^{21} 1,4765	n_D^{21} 1,4982
Rh	n_D^{24} 1,4219	n_D^{22} 1,4558	—	n_D^{22} 1,4981
Ru	n_D^{26} 1,4204	n_D^{26} 1,4288	n_D^{24} 1,4454	n_D^{23} 1,4518
Ni I	n_D^{21} 1,4250	n_D^{21} 1,4285	n_D^{21} 1,4693	n_D^{21} 1,4964
Ni II	n_D^{21} 1,4303	n_D^{21} 1,4340	n_D^{21} 1,4464	n_D^{21} 1,4914
Ni III	—	—	n_D^{22} 1,4340	n_D^{22} 1,4410
Ni IV	n_D^{24} 1,4242	n_D^{23} 1,4311	—	—
Ni V	n_D^{25} 1,4279	n_D^{24} 1,4303	n_D^{22} 1,4390	n_D^{22} 1,4410
Ni VI	n_D^{22} 1,4244	n_D^{22} 1,4281	n_D^{22} 1,4398	n_D^{22} 1,4901

Особенно хорошими дегидрирующими свойствами обладает никель VI, отложенный на глиноземе.

Как видно на табл. 2, уже после одного проведения гексаметилена при 300—310° получается совершенно чистый бензол (n_D^{22} 1,4898). В противоположность ему препарат Ni V, приготовленный по Сабатье, при 300—310° разлагает гексаметилен настолько сильно, что в собранном катализате удалось обнаружить только незначительное количество бензола. В избыточном токе водорода, как и в случае рутения, каталитическая реакция идет до конца по уравнению



$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2; \quad C_6H_6 + 9H_2 \rightarrow 6CH_4.$$

Разложение гексаметилена, наблюдавшееся впервые Сабатье и Сандереном [5] при 270° под влиянием никеля, имеет место также при применении рутения, который разлагает гексаметилен даже еще гораздо сильнее, чем препарат Ni V.

28 апреля 1925 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, J.-B. Senderens. Ann. Chim., [8], 4, 367, 1905.
2. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, 44, 274, 1912; Ber., 44, 3121, 1911; 45, 3678, 1912; 56, 1249, 1718, 1923; 57, 669, 1066, 2055, 2058, 1924.
3. P. Sabatier. Ann. Chim., 8, 4, 323, 1905.
4. Н. Д. Зелинский, В. И. Комаревский. Ber., 57, 667, 1924.
5. P. Sabatier. Ann. Chim., 8, 4, 336, 361, 1905.

ОБРАЗОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ КОЛЬЧАТЫХ СИСТЕМ ПРИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ КАТАЛИЗЕ

Совместно с И. ТИЦ и М. ГАВЕРДОВСКОЙ

Ber., **59**, 2590—2593, 1926 [94]

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

В настоящем сообщении показано, что дициклогексил теряет при катализе 12 атомов водорода и переходит в дифенил. Это превращение протекает уже при низкой температуре настолько полно и гладко, что данный метод можно рекомендовать для получения дифенила.

Представляется гораздо более простым получать чистый дифенил непосредственно из легко синтезируемого дициклогексила, чем существующим пирогенетическим методом [1],— повторным пропусканием бензола через железные трубки при светло-красном калении. В связи с этими опытами нас заинтересовало также поведение в условиях дегидрогенизационного катализа полициклических углеводородов, кольца которых не связаны друг с другом непосредственно.

Дегидрогенизация дициклогексилметана

Наш препарат имел следующие свойства:

Т. кип. 250—252° (испр.); d_4^{20} 0,8750; n_D^{20} 1,4752

Найдено MR_D 58,05

Вычислено для $C_{13}H_{24}$ MR_D 57,83

0,1175 *г* вещ.: 0,3741 *г* CO_2; 0,1410 *г* H_2O

Найдено %: C 86,82; H 13,42

$C_{13}H_{24}$. Вычислено %: C 86,56; H 13,44

Эти константы очень близко подходят к тем, которые получены для дициклогексилметана Эйкманом [2].

Активный 30%-ный Pt-уголь, как обычно, предварительно нагревался в токе водорода для удаления влаги и полного восстановления платины. После этого при 300° углеводород пропускался через наполненную катализатором кварцевую трубочку (длина 40 *см*, диаметр 7 *мм*) со скоростью 1 капля в минуту. Происходило сильное выделение водорода, и в приемнике образовывались кристаллы, которые переносились на глиняную тарелку, а затем перекристаллизовывались из горячего спирта; т. пл. их 116°; они хорошо растворимы в бензоле, трудно растворимы в петролейном эфире

со слабой флуоресценцией.

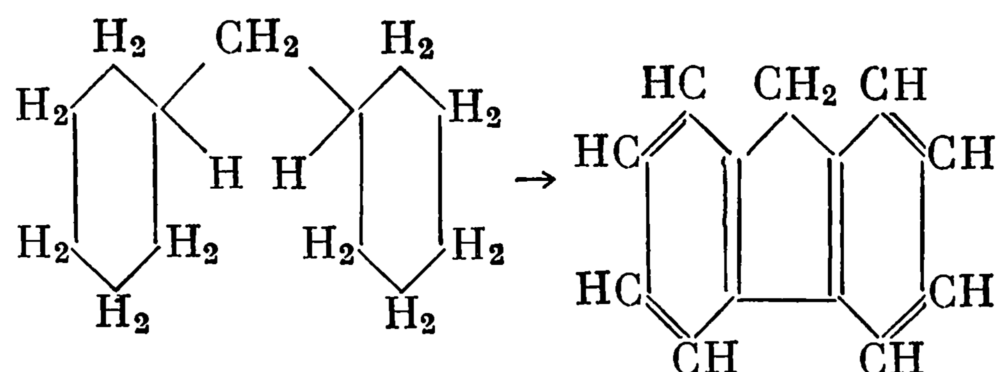
0,09 *г* вещ.: 0,3358 *г* CO_2; 0,0516 *г* H_2O

Найдено %: C 94,19; H 5,96

$C_{13}H_{10}$. Вычислено %: C 93,91; H 6,09

Состав и важнейшие свойства говорят за то, что мы имеем дело с флуореном. Смесь наших кристаллов с флуореном, полученным одним из нас [3] синтетически (контактной конденсацией ацетилена), дала ту же самую т. пл. 116°.

Следовательно, при контакте с платиной (при отнюдь не высокой температуре) дициклогексилметан потерял не только 12 атомов водорода, как это можно было ожидать в соответствии с теорией, а 14. Образовалась *о*-конденсированная полициклическая система с промежуточным пентаметиленовым кольцом:



Гребе [4] наблюдал, что флуорен образуется при пропускании дифенилметана через накаленные трубки при 700° отнюдь не гладко и что процесс вообще не идет при 600°; бо́льшая часть дифенилметана претерпевает при этих условиях глубоко идущее разложение. Дегидрогенизационный катализ может, как мы в этом убедились, заменить пирогенное образование флуорена.

Контактное действие в этом случае состоит в том, что при температуре, на 400° более низкой, первоначально образующаяся молекула дифенила деформируется таким образом, что легко теряет еще два атома водорода с замыканием флуоренового кольца.

В связи с этим явлением представляло интерес исследовать, способен ли дифенилметан сам по себе в контакте с платиной давать флуорен.

Дегидрогенизация дифениламина

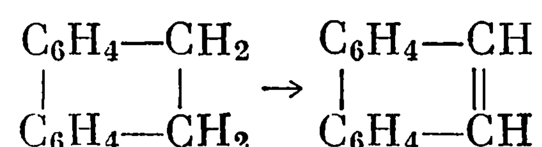
Лабораторный препарат (т. пл. 25—26°) подвергался перегонке (т. кип. 260—261°) и затем пропускался над активным Pt-углем при 300° также со скоростью 1 капля в минуту. Отщепление водорода при этом было по сравнению с дициклогексилметаном умеренное. В приемнике собирался в довольно большом количестве кристаллический углеводород, плавившийся после перекристаллизации из спирта при 116° и по всем остальным своим свойствам напоминавший флуорен.

Дегидрогенизация α,β-дифенилэтана (дибензила)

Этот углеводород был получен по способу Комея [5] действием натрия на хлористый бензил. Путем слабого нагревания кристаллы превращались в жидкость, которая и пропускалась со скоростью 1 капли в минуту над платинированным углем при 300°. При этом наблюдалось отщепление водорода. Конденсат закристаллизовывался в приемнике. После перекристаллизации из спирта раствор обнаружил слабую флуоресценцию; т. пл. составляла 99,5—100°.

0,1225 *г* вещ.: 0,4249 *г* CO_2; 0,0636 *г* H_2O
Найдено %: C 94,61; H 5,82
$C_{14}H_{10}$. Вычислено %: C 94,34; H 5,66

Это вещество оказалось фенантреном; выход был очень хороший. Образование фенантрена при пропускании паров дибензила через накаленные трубки было установлено еще Гребе [6]



Дегидрогенизация дициклогексил- и дифенилкетона

Дициклогексилкетон с т. кип. 140—142° (11 *мм*) был пропущен при 300° над 30%-ным Pt-углем. С сильным отщеплением водорода образовался кристаллический конденсат, давший после перекристаллизации из спирта блестящие таблички с т. пл. 116°. Смесь этих кристаллов с флуореном плавилась при той же температуре.

0,0769 *г* вещ.: 0,2661 *г* CO_2; 0,0457 *г* H_2O
Найдено %: C 94,39; H 6,43
$C_{13}H_{10}$. Вычислено %: C 93,91; H 6,09

Следовательно, в этом случае дегидрогенизация сопровождалась восстановлением, и вместо ожидаемого флуоренона мы получили флуорен.

Если в таких же условиях привести в контакт с Pt-углем дифенилкетон (бензофенон), то выделение водорода не наблюдается, но конденсация циклов идет с одновременным восстановлением карбонильной группы таким образом, что опять образуется флуорен (т. пл. 116°).

Дегидрогенизация дициклогексиламина

Для наших опытов был использован препарат из коллекции, т. кип. 142° (25 *мм*), приготовленный уже давно и хранившийся в запаянной трубке; он получен в качестве побочного продукта при восстановлении

анилина в присутствии никеля, по Сабатье и Сандерену. При пропускании этого дициклогексиламина над Pt-углем при 300° наблюдалось обильное выделение водорода, и конденсат, кристаллизуясь, затвердевал. Из раствора в бензоле выпадали сильно преломляющие свет таблички, легко возгонявшиеся и плавившиеся при 245,6°.

2,640 *мг* вещ.: 8,421 *мг* CO_2; 1,265 *мг* H_2O
Найдено %: C 86,30; H 5,38
$C_{12}H_9N$. Вычислено %: C 86,20; H 5,40

8,201 *мг* вещ.: 0,616 *мл* N_2 (20°, 754 *мм*)
Найдено %: N 8,47
$C_{12}H_9N$. Вычислено %: N 8,40

Это вещество дает пикрат: красновато-оранжевые игольчатые кристаллы с т. пл. 186,2°. Состав и температура плавления пикрата и образование этого вещества из дициклогексиламина говорят за то, что мы имеем дело с карбазолом. Гребе [7], синтезировавший карбазол пирогенетическим разложением дифениламина, указывает т. пл. 238°.

Чистый перекристаллизованный препарат фирмы Кальбаум плавился при 245°; при этой же температуре плавилась и смесь его с нашим препаратом. Полученный нами карбазол дал также все характерные цветные реакции с тем исключением, что он растворялся в серной кислоте, не окрашивая ее. Однако, как только в этот раствор вводился кристаллик нитрита натрия, он окрашивался в светло-синий цвет, напоминая реакцию с дифениламином. Далее, наш препарат давал, аналогично пирролу и индолу, реакцию на сосновую лучину: стоило только подвергнуть лучинку, пропитанную горячим спиртовым раствором препарата, воздействию паров хлористого водорода, как она окрашивалась в интенсивный красный цвет. Как и карбазол, наш препарат давал синюю окраску с изатином и концентрированной серной кислотой. Отсутствие желтой окраски с концентрированной серной кислотой характерно для нашего препарата, являясь доказательством, что эта цветная реакция свойственна только карбазолу, выпавшему из антраценового масла. Продажный карбазол и карбазол, применяемый в анилокрасочной промышленности, получается из каменноугольного дегтя и может содержать небольшие примеси посторонних веществ, близких по своей природе к карбазолу и трудно отделимых от него. За это говорит то, что, хотя мы и перекристаллизовывали несколько раз продажный карбазол из спирта и бензола, а также и возгоняли его, мы каждый раз все же получали желтую цветную реакцию с серной кислотой. Только синтетический карбазол, полученный из дициклогексиламина, не дает этой реакции. При описании карбазола, полученного из дифениламина, Гребе ничего не сообщает о реакции с серной кислотой.

Дегидрогенизация дифениламина

Представляло интерес убедиться, получается ли карбазол также из дифениламина в контакте с Pt-углем при относительно низкой температуре. С этой целью пары дифениламина пропускались над катализатором при 300°; при этом опять был получен карбазол с т. пл. 245,6°. Серная кислота не окрашивалась и от этого препарата карбазола. Все остальные реакции были такими же, как и у препарата, полученного из дициклогексиламина. Образование карбазола как из дициклогексиламина, так и из дифениламина, протекает гладко и дает хорошие выходы. Малые выходы мы получили в том случае, когда контактировали с Pt-углем анилин. После первой перекристаллизации температура плавления полученного таким образом карбазола была 245°.

Из описанных здесь наблюдений вытекает, что пирогенетический процесс получения конденсированных циклических систем может быть заменен чисто контактными реакциями, гладко протекающими при значительно более низких температурах, без образования продуктов более глубокого разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fittig. Lieb. Ann., **172**, 110, 1874; G. Schultz. Lieb. Ann., **174**, 203, 1874. M. Guthzeit. Lieb. Ann., **209**, 339, 1881; W. La Coste, C. Sorger. Lieb. Ann., **230**, 5, 1885; W. Smith. J. Chem. Soc., **32**, 552, 1877.
2. J. F. Eijkman. Beilsteins Handbuch, V, 108, 1922.
3. Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 272, 1924.
4. C. Graebe. Lieb. Ann., **174**, 194, 1874.
5. A. M. Comey. Ber., **23**, 1115, 1890.
6. C. Graebe. Lieb. Ann., **167**, **161**, 1873.
7. C. Graebe. Ber., **5**, 377, 1872; C. Graebe, C. Glaser. Lieb. Ann., **163**, 346, 1872.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ N-МЕТИЛПИРРОЛА И ДЕГИДРИРОВАНИЕ N-МЕТИЛПИРРОЛИДИНА

Совместно с Ю. К. ЮРЬЕВЫМ

Ber., 62, 2589—2590, 1929 [95]

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

В настоящем сообщении освещается вопрос о резком различии отношения пиррола и N-метилпиррола к каталитическому гидрированию под влиянием палладия.

Превращением пиррола в пирролидин гидрированием в присутствии никеля занимался в свое время Падоа [1]; он показал, однако, что процесс гидрирования не протекает гладко и сопровождается образованием продуктов разложения.

Вильштеттер и Хатт [2] осуществили затем гидрирование пиррола в эфирном растворе в присутствии платины.

Следует вообще заметить, что все до настоящего времени описанные в литературе попытки каталитического получения пирролидина из пиррола, так же как и наши собственные опыты, приводили к мало удовлетворительным результатам.

Так, например, наши опыты дали следующие результаты: свежеперегнанный над металлическим натрием пиррол с n_D^{21} 1,5037 проводился со скоростью 3 капли в минуту через трубку с Pd-асбестом (30%), нагретую до 160°. Сырой продукт гидрирования высушивался твердым едким кали и фракционировался над металлическим натрием в токе водорода, причем было получено очень небольшое количество фракции с т. кип. 85—88° и n_D^{21} 1,4439. По данным Петерсена [3], пирролидин кипит при 86,5—88°.

Наш препарат пирролидина смешивался с водой во всех отношениях, обладал очень неприятным запахом, дымил на воздухе и представлял собой сильное основание.

Хлораурат пирролидина [4] плавился с разложением при 206°:

Найдено %: Au 48,01
Вычислено %: Au 57,89

Таким образом, мы также не достигли хорошего выхода пирролидина: пирролидин разлагался главным образом с отщеплением NH_3, вследствие чего частично образовывались также вышекипящие продукты конденсации.

Совершенно иначе при восстановлении над палладием ведет себя N-метилпиррол. Основание, полученное по методу Оддо [5], кипело при 112—113° и обладало n_D^{21} 1,4858. Мы проводили его со скоростью 5 капель в минуту через трубку (длина 75 *см*, диаметр 10 *мм*), наполненную 30%-ным палладированным асбестом. Температура печи не поднималась выше 160°. Каждая капля, вводимая в трубку, вызывала заметное уменьшение скорости прохождения водорода через контрольную промывалку, которая была соединена с охлаждаемым приемником для конденсата. Гидрирование все время протекало хорошо.

Сырой продукт реакции имел n_D^{22} 1,4470. Он был высушен над твердым едким кали и перегнан над металлическим натрием в токе водорода, причем перешел без остатка при 80° и обладал следующими константами: d_4^{20} 0,8399; n_D^{20} 1,4480; MR_D 27,09; вычислено для $C_5H_{11}N$: MR_D 27,19, если для атома азота третичного амина принять константу, данную Брюлем [6].

Двойная золотая соль полученного нами N-метилпирролидина $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ плавилась с разложением при 218° [7].

Выход N-метилпирролидина настолько хорош, что этот способ получения может быть рекомендован другим. Гидрирование протекает без образования побочных продуктов и препарат не имеет неприятного запаха.

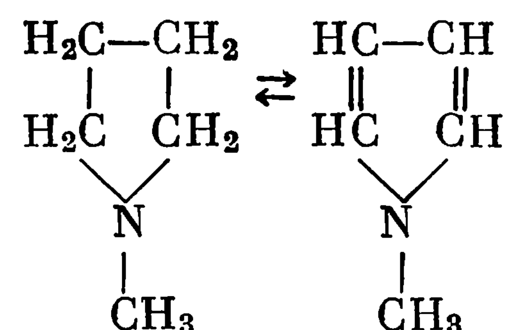
Дегидрирование N-метилпирролидина. При повторном (трехкратном) проведении N-метилпирролидина над палладированным асбестом при 160° был получен катализат, который, при перегонке над металлическим натрием в токе водорода, кроме N-метилпирролидина, дал еще фракцию с т. кип. 82—106° и n_D^{22} 1,4781.

Это было указанием на то, что многократное проведение основания даже при не слишком высокой температуре сопровождается дегидрогенизацией.

Тогда температура печи была повышена до 250° и проведена новая порция N-метилпирролидина со скоростью 3—4 капли в минуту, причем водород пропускался через трубку гораздо медленнее, чем это имело место при гидрировании N-метилпиррола. Продукт дегидрогенизации, высушенный над твердым едким кали и перегнанный над металлическим натрием в атмосфере водорода, кипел при 110—112° и имел n_D^{20} 1,4853, т. е. представлял собой чистый N-метилпиррол со всеми его свойствами.

Дегидрогенизация N-метилпирролидина представляла для нас совершенно исключительный интерес, так как Н. Д. Зелинский и его сотрудники целым рядом предыдущих исследований показали, что изоциклические пятичленные кольца не способны претерпевать дегидрогенизационный катализ. Напротив, как это видно из настоящей работы, пятичленное гетероциклическое соединение, N-метилпирролидин, подобно гексаметилену и всем другим гидроароматическим углеводородам, уже при относительно

низкой температуре претерпевает полную дегидрогенизацию:



N-Метилпирролидин ведет себя при этом так же, как гексаметилен, начало дегидрогенизации которого лежит при 150°.

Таким образом, палладий является идеальным катализатором для N-метилпиррола и N-метилпирролидина. Возможно, что эти вещества ведут себя так при катализе потому, что N-замещенные пирролы обладают многими, общими с бензолом свойствами.

Недавно Вибо и Овергофф [8] показали, что никотин под влиянием платины при 320—350° претерпевает полное дегидрирование пирролидинового кольца своей бициклической системы, в результате чего образуется никотирин. Они впервые констатировали, что гетероциклическое кольцо N-метилпирролидина в никотине способно дегидрироваться.

Мы нашли, что N-метилпирролидин также и сам по себе способен легко дегидрироваться над палладием, причем при значительно более низкой температуре, чем в никотине, как это видно из данных названных авторов.

13 сентября 1929 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Padoa. Zbl., 1906, I, 1436.
2. R. Willstätter, D. Hatt. Ber., 45, 1478, 1912.
3. F. C. Petersen. Ber., 21, 291, 1888.
4. A. Ladenburg. Ber., 19, 782, 1886; S. Gabriel, G. Cohn. Ber., 24, 3234, 1891.
5. B. Oddo. Ber., 47, 2430, 1914.
6. J. W. Brühl. Z. phys. Ch., 25, 647, 1898.
7. C. Liebermann, G. Cybulski. Ber., 28, 581, 1895.
8. J. P. Wibaut, P. Overhoff. Res. trav. chim., 47, 935, 1928.

КАТАЛИЗ И ЕГО ПОНИМАНИЕ В ПРОШЛОМ И НАСТОЯЩЕМ

Природа, 18, 934—946, 1929

Каталитические процессы и контактные явления имеют много общего между собой, и первые представляют только частный случай последних. Строгого разграничения между контактом и катализом сделать нельзя. Насущные вопросы химии и химической механики тесно связаны с контактными явлениями, представляющими один из интереснейших отделов нашей науки. Методическому, непрерывному и всестороннему изучению контакта и катализа суждено, несомненно, собрать больше всего того ценного экспериментального материала, который послужит для уяснения и понимания механики химизма. Каталитические реакции и контактные явления давно уже усердно изучаются, и собрано много ценных данных, но сущность этих процессов все еще продолжает быть не совсем ясной, и нет вполне удовлетворяющего нас объяснения, по какому механизму они совершаются.

Химическая промышленность нашего времени тем не менее основывается во многих случаях на каталитических реакциях. Достаточно остановиться на контактном процессе в производстве серной кислоты и на особенно важном развитии за последние годы синтеза аммиака из азота и водорода. Сами по себе эти газы очень медленно соединяются, т. е. практически совсем не вступают в соединение между собой даже при повышенном давлении и высокой температуре. Но подходящий контактный материал — осмий, уран, железо с примесью глины или окиси алюминия — способствует более быстрому соединению водорода с азотом; эти материалы и служат катализаторами: они ускоряют достижение равновесия в данной системе реагирующих тел.

Рассмотрим несколько случаев катализа в неорганической и органической природе. Водород с кислородом при невысокой температуре не вступают в реакцию; но можно и при обыкновенной температуре заставить водород войти в реакцию с кислородом, стоит только ввести их в контакт с платиной (платиновая чернь, губчатая платина). Одного такого соприкосновения достаточно, чтобы вызвать реакцию, протекающую с очень большой скоростью.

Еще Фарадей обратил внимание на контактное действие платины на смесь водорода с кислородом и объяснял эту реакцию сближением реагирующих элементов без образования связи с контактным телом. А затем Гельмгольц показал, что в вольтаметре кислород и водород соединяются уже при обыкновенной температуре; направляя электролитический водород на заранее насыщенный кислородом платиновый электрод или действуя электролитическим кислородом на платиновый электрод, уже насыщенный водородом, получают полное соединение газов в обоих случаях. Роль пла-

тины, конденсирующей на своей поверхности газы и активирующей их, становилась понятной.

Физическая и химическая природа контактных тел и степень их дисперсности играют очень важную роль в осуществлении всех каталитических превращений. Если, например, губчатую платину распределить в массе чистой глины или каолина, чтобы поверхность такого контактного материала не представляла сплошного покрова и группы отдельных частиц его разъединены были бы до некоторой степени веществом глины, то тогда гремучая смесь из водорода и кислорода не даст взрыва под влиянием такой контактной массы, и реакция более медленным темпом пройдет во времени, которое можно учесть. Каолиновый платинированный шарик, введенный в гремучую смесь над ртутью, вызывает медленно и ритмически протекающую реакцию синтеза воды.

Иным примером контактного процесса может служить разложение перекиси водорода под влиянием соприкосновения с коллоидальными растворами металлов.

Этим и другим примерам катализа в неорганической природе можно противопоставить гораздо больше случаев каталитических реакций в живой природе. Здесь имеется широкое поле течения и развития каталитических процессов. В клетках живого вещества рассеяны ускорители (катализаторы) реакций еще в большем разнообразии, с характерной специфичностью их действия. Уже малые количества их способствуют обмену больших количеств материала в живом организме: химические процессы быстро в нем развиваются со значительной скоростью при невысокой температуре. Особенно большую роль играют восстановительно-окислительные реакции в присутствии катализаторов, вырабатываемых живым веществом, каковыми и являются ферменты и энзимы. Гармоническое сочетание совокупности действия таких катализаторов представляет одно из главных условий жизни животного и растительного организма.

Наука давно уже стремится установить, что механизм каталитических реакций в неорганической и живой природе один и тот же, но при всем подобии этих процессов мы не можем пока еще утверждать, что механизм этих превращений одинаков.

Что же в истории развития науки предшествовало установлению понятия «контакт и катализ»?

Первые научно обоснованные наблюдения о превращениях, которые впоследствии формулировались как каталитические, были сделаны еще в конце XVIII века и касались разложения этилового спирта на воду и этилен под влиянием окиси алюминия, глины и кремнезема. Это открытие (1796) голландских химиков (Бондт, Ван-Троствик, Пэтс), забытое, не извлеченное из истории химии, вновь сделано в начале XX века (Григорьев) и получило широкое научное и промышленное значение. Голландские химики с несомненностью констатировали, что глинозем, а не из-

весть и магнезия, вызывает при повышенной температуре образование маслородного газа (этилена). Они же, эти химики, установили впервые специфичность реакции под влиянием указанных тел. Тогда понятия о контакте и катализе еще не было, но то, что они наблюдали, есть несомненный катализ.

Второй пример строго разработанной реакции, впоследствии отнесенной к каталитическому процессу, дает нам классическое исследование французских физиков Клемана и Дезорма, которые экспериментально выяснили роль окислов азота при окислении сернистого газа кислородом воздуха. Эта работа на много лет раньше теоретически осветила камерный процесс производства серной кислоты: она доказала, что окись азота является передатчиком кислорода воздуха сернистой кислоте. Этот классический пример катализа с ясным образованием временного промежуточного продукта долгое время оставался без внимания.

В 1811 г. акад. Кирхгоф в Петербурге показал, что крахмал при нагревании со слабой серной кислотой превращается в глюкозу; сама же серная кислота при этой реакции не претерпевает распада, не соединяется с образовавшимся сахаром и может быть целиком выделена обратно в неизмененном состоянии; это опять пример строго каталитической реакции.

В 1818 г. французский химик Тенар открыл перекись водорода, соединение, которое легко разлагается в присутствии многих посторонних веществ: металлов, их окисей и прочих тел. Металлы платиновой группы, столь активно действующие на перекись водорода, разлагая ее на воду и кислород, обращают на себя внимание; наблюдается ряд реакций, энергично протекающих под влиянием платины и палладия: окисление водорода, окисление смеси паров спирта или паров углеводородов с воздухом. Было доказано, что более энергично действует мелко раздробленная платина. Уже при обыкновенной температуре такая платина вызывает соединение окиси углерода с кислородом.

Каждому контактно действующему телу свойственно избирательное, только ему присущее отношение к катализируемому веществу, и специфичный характер некоторых металлов был уже известен Дюлонгу и Тенару, наблюдавшим, что железо не вызывает, в отличие от платины, соединения водорода с кислородом, но зато железо разлагает аммиак на азот и водород при высокой температуре, при которой, в отсутствие контакта с железом, реакция не идет; платина же не способна, в отличие от железа, вызывать разложение аммиака. Тогда не было доказано, что в присутствии железа реакция разложения аммиака может быть обратимой; это уже в наше время было выяснено исторически важным исследованием Габера и привело к синтезу аммиака из азота и водорода.

Вышеприведенные факты и наблюдения предшествовали в истории химии выработке понятия, что такое контактные явления и катализ.

В 1833 г. Митчерлих впервые обратил внимание на то, что из спирта в присутствии серной кислоты образуется эфир; спирт разлагается и дает эфир, подобно тому, думал Митчерлих, как разлагается сахар при брожении под влиянием фермента или перекись водорода в соприкосновении с металлом. Он впервые объединяет все такие процессы под именем контактных реакций: сами по себе взятые вещества не подвергаются изменениям в своей химической природе, но в присутствии небольших количеств внесенного в них контактного материала наступает химическое превращение. Берцелиус дал более широкое обобщение подобным явлениям и ввел понятие о каталитической силе и катализе; по его представлению, эта сила одна и та же как в неорганическом, так и в органическом мире и служит для возбуждения и проявления химической активности.

Он не допускал какого-либо химически уловимого влияния катализатора на течение реакций и учил, что химическое действие возникает от простого соприкосновения одних тел с другими.

Из истории развития учения о катализе видно, что большинство исследователей склонялось к допущению образования промежуточных продуктов, в которых лишь временно принимает участие катализатор, остающийся к концу реакции в неизмененном состоянии. Но нам ясно теперь, что не во всех каталитических процессах, и в особенности в контактных явлениях, можно теоретически допустить возникновение промежуточных химических форм, в образовании которых принимает участие катализатор.

Успешное развитие органической химии во второй половине прошлого века так захватило силы и внимание большинства химиков, что развитие учения о катализе как бы замерло на долгое время, несмотря на то, что осуществление некоторых синтетических проблем могло произойти только благодаря катализу, но на эту сторону мало обращалось внимания, и механизм катализа упускался из виду.

Только в начале XX столетия катализ вновь обращает на себя внимание благодаря трудам Бредига над неорганическими ферментами, Сабатье и Сандерена по восстановлению непредельных соединений, В. И. Ипатьева по гидрогенизации под высоким давлением, и несколько иной формулировке самого понятия, данной раньше Оствальдом: «катализ есть ускорение медленно совершающейся химической реакции в присутствии постороннего тела». Из такого определения следовало, что катализатор и фермент не способны возбуждать реакцию в системе, которая в отсутствие их хотя медленно, но совершалась бы. Но мы знаем теперь, что катализатор не только ускоряет достижение системой равновесия, но и вызывает отсутствовавший раньше химический процесс [96].

В последнее время выдвинут вопрос о значении и преимуществе смешанных катализаторов, которые лучше ускоряют реакцию и направляют ее в одну определенную сторону. Было выяснено, что, например, железо с примесью других металлов или окислов их значительно повышает свое

каталитическое действие, и катализатор работает более продолжительный срок, не утрачивая активности. Митташ показал, что окись железа как катализатор, вследствие примеси окиси висмута, настолько хорошо ведет окисление аммиака, что такой контакт может практически заменить платину. Как известно, окись цинка ведет к синтезу, при повышенной температуре и давлении, метилового спирта из окиси углерода и водорода, но стоит прибавить к ней немного железа, как реакция востановления, усиливаясь, направляется в сторону образования углеводородов. Под смешанными катализаторами разумеют и такие случаи, когда катализатор тем или иным приемом откладывается на определенном ложе, которое само по себе для данной реакции не является катализатором. Например, никель, распыленный на поверхности глинозема, представляет более активный катализатор в процессах гидрогенизации и дегидрогенизации. То же наблюдается и для платины, палладия и других благородных металлов при отложении их на поверхности асбеста и особенно активированного угля. Ни окись алюминия, ни активированный уголь, сами по себе взятые, не активируют водорода, но отложенный на них металл является более активным катализатором.

Смесь катализаторов иначе реагирует, чем сами они, отдельно взятые, и в смесях индивидуальные химические свойства элементов в значительной степени погашаются, появляются новые признаки в свойствах смеси, которая начинает и реагировать как новое тело. Смешанные катализаторы приобретают все большее и большее значение, и применение их за последние годы способствовало научно-исследовательской работе, нашедшей себе приложение и в заводском производстве. Законностей и точных правил, которым нужно следовать при приготовлении смешанных катализаторов для осуществления того или другого химического процесса, пока еще не существует.

Пользуются эмпирическими наблюдениями и ставят почти бесчисленные опыты для изготовления подобных активных смесей. В одной Германии до настоящего времени было приготовлено и испытано на активность несколько тысяч различных контактных тел и разнообразных смесей катализаторов, из которых только немногие оказались действительно настолько полезными, что вошли, как ценные факторы, в химическую промышленность.

Что общего между неорганическими катализаторами, энзимами и ферментами?

Постепенно резкое отличие в их природе начинает сглаживаться, и мы знаем теперь сложные органические соединения определенного состава, которые имеют свойства катализаторов. Таким энзимом, строение которого в достаточной степени выяснено, является, по-видимому, хлорофилл; он есть в то же время трансформатор принесенной солнечным лучом энергии; ассимиляция в том и выражается, что лучистая энергия солнца

им поглощается и переносится на молекулы углекислоты, связи в которой расшатываются, вызывая распад ее на кислород и окись углерода, а возможно, на кислород и углерод, который *in statu nascendi* дает с водой гидраты (углеводы).

Красящие пигменты крови тоже подобны ферментам; Вильштеттер доказывает, что оксигемоглобин разных животных представляет пероксидазу, вызывающую окислительные реакции перекисью водорода. Такие пероксидазы свойственны и растительному миру, как много лет тому назад показал Бах.

В этом своем действии красящие вещества крови различных животных резко отличаются в количественном отношении: пигмент крови лошади есть пероксидаза, не вполне идентичная с пигментом крови свиньи. Такое отличие этих пигментов нужно искать в строении глобинового остатка оксигемоглобина этих животных, который несколько иначе направляет каталитическое действие. Фибрин крови есть также сложная, живым организмом созданная форма со свойствами пероксидазы, переносящей кислород перекиси водорода на окисляющиеся вещества.

Таким образом, постепенно устанавливается представление, что нет принципиального отличия в проявлении каталитических свойств простыми неорганическими катализаторами и более сложными органическими энзимами и ферментами; последние, по всей вероятности, представляют сложные углеродистые соединения определенного, не вполне установленного еще строения.

Представление о ферментах, как об индивидуальных химических соединениях, выдвинуто в недавнее время Вильштеттером.

Если неорганические смешанные ферменты, как выше мы видели, более активны, лучше способствуют определенно выраженному направлению реакции, то подобные же явления можно видеть, по аналогии, и в биохимических процессах, осуществляемых микроорганизмами. Таков **симбиоз** (Виноградский) двух бактерий почвы: анаэроба масляного брожения (*Clostridium Pastorianum*) с аэробом, ведущим к фиксированию азота воздуха почвой. Как в басне «Слепой и разбитый параличом», слепой поддерживает больного, который указывает нужную им обоим дорогу, так и в этом симбиозе аэробный бацилл поглощает кислород, вредный для анаэробного микроорганизма, который за это предоставляет азотистую пищу первому. Симбиоз двух осуществляет определенную полезную работу: фиксацию азота воздуха.

Но и болезнетворные микроорганизмы часто губительнее действуют не в чистых своих культурах, а в смеси с другими микробами.

За последние 10—15 лет экспериментальными работами по катализу несколько ближе подошли к разъяснению механизма действия катализаторов, но общей теории катализа, которая исчерпывающим образом объясняла бы все относящиеся сюда явления, пока еще нет.

Можно теперь с уверенностью только сказать, что определение Оствальда — «катализатором называется каждое вещество, которое, не появляясь в конечном продукте химической реакции, изменяет ее скорость» — не выражает полной сущности процесса и требует нового обобщения в согласии с опытными данными.

Лэнгмюр на основе эксперимента и учета числа соударяющихся и испаряющихся с поверхности молекул недавно показал, что химические реакции, протекающие на поверхности раздела двух фаз, требуют признания очень стойких адсорбированных пленок; последние мономолекулярны и устойчивы, причем молекулы стремятся определенным образом ориентироваться по отношению к поверхности раздела. Он допускает, что и вещества, оказывающие ядовитое действие на катализатор, также образуют на нем тончайшие пленки. С такой точки зрения согласуются и опыты с поверхностным натяжением, установившие, что пленка, например, оливкового масла на воде имеет толщину в 10 Å и потому должна состоять из одного слоя молекул.

При адсорбции, так же как и при каталитических процессах, необходимо иметь в виду возможность ориентации на поверхности адсорбера или катализатора для тех молекул, различные части которых обладают неодинаковыми свойствами, например, кислоты, алкоголи, амины; и, действительно, при катализе сложных органических соединений заметно влияние ориентации молекул; даже стереохимические отличия в строении молекул сказываются на ориентации их на катализаторе.

В связи с теорией гетерогенного катализа в последние годы усиленно разрабатывается, в особенности в Америке, вопрос о природе катализирующих поверхностей (теория Тэйлора). Там он приобрел большое практическое значение вследствие осуществления новых производств, основанных на контактном катализе. Теория Тэйлора — это воззрение на особое строение поверхности катализатора, теория, которая связывает адсорбцию с каталитическим действием, причем как то, так и другое специфично и приурочивается не ко всей поверхности в ее целом, а к отдельным «активным центрам». За такие активные центры принимаются наиболее выступающие атомы на поверхности контактного материала, не вошедшие в кристаллическую решетку. Экспериментальные данные заставляют большинство современных исследователей катализа считать адсорбирующие и катализирующие поверхности не однородными, а очень дифференцированными. Схема Тэйлора, относящаяся к строению этих поверхностей, показывает, что только атомы, лежащие на поверхности катализатора и выступающие над ней, обладают свободными единицами сродства, действующими на катализируемое тело. Такое представление о роли катализатора ведет к дальнейшему проникновению в понимание гетерогенных каталитических реакций, которые в каталитическом поле происходят в пограничных областях двух фаз.

Современное понимание теоретического толкования механизма каталитических явлений служит как бы отзвуком того, что много лет тому назад говорил об этом предмете Д. И. Менделеев. В статье «О влиянии прикосновения на ход химических превращений» он говорит: «Представляя уединенную массу тела, мы во всех его состояниях должны признать на поверхности массы иной вид внутреннего движения, или иное распределение частей, частиц и атомов, чем внутри массы». Это относится, конечно, как к контактному телу, так и к катализируемым веществам. И далее: «Если на свободной поверхности, ограничивающей тела, движения, как частичные, так и атомные, должны быть иными, чем внутри массы однородного вещества, то должны быть опять иные внутренние движения тела на месте встречи двух тел в точках их соприкосновения. Тут произойдут действительные пертурбации, уклонения в движении, и притом иного рода, чем на свободной поверхности; следует признать, что в обоих прикасающихся телах на точках или поверхности касания движения, как частичные, так и атомные, должны быть иными, чем в остальной массе тел. Степень и даже срок пертурбаций или изменений движений будут зависеть от индивидуальностей тел касающихся, т. е. будут носить характер чисто химический». Химическое взаимодействие совершается, значит, только при касании, т. е. в условиях, изменяющих движения, свойственные массам уединенных однородных тел. Итак, обращаясь к первоисточнику русской химической мысли, мы видим, как много им сказано и предугадано о предмете, который так упорно и талантливо разрабатывается современными деятелями науки. И как много в мыслях Менделеева того, что ныне говорят о механизме катализа Лэнгмюр, Тэйлор и др. Какие же выводы можно сделать из работ по катализу, произведенных в последние годы?

Прежде всего, катализатор должен удовлетворять определенным объективным признакам. Из ближе изученных процессов дегидрогенизации и гидрогенизации видно, что только те металлы являются хорошими катализаторами, радиусы которых находятся в пределах 1,236—1,397 Å, и сюда относятся следующие элементы: палладий (1,397), платина (1,385), иридий (1,352), родий (1,350), медь (1,276), кобальт (1,257), никель (1,237), железо (1,236), осмий (1,322), цинк (1,328), рутений (1,307). Все эти элементы принадлежат к классу кубов с центрированными гранями или к гексагональной системе. Для осуществления катализа необходимо очень тесное, почти полное соприкосновение (расстояние не больше 0,21 Å). И отсюда следует, что катализ на расстоянии невозможен. Активные центры поверхности катализатора ориентируют к себе требующие активации химические связи и тем облегчают течение реакций. На катализирующей поверхности должны существовать особые совокупности таких центров или выступов — мультиплеты (А. А. Баландин), характеризующиеся специфичностью притяжения и особой конфигурацией, и, следова-

тельно, различные катализаторы могут вести реакцию по различным направлениям. Адсорбция при катализе не играет доминирующей роли, хотя катализ и связан с адсорбцией. Хороший адсорбер может быть плохим катализатором, и катализаторы гораздо чувствительнее к отравлению, чем адсорберы. Катализатор, отчасти отравленный, ведет реакцию по другому пути, отчего возникают побочные реакции конденсации при катализе органических соединений.

Весьма вероятно, что активные каталитические центры, деформирующие молекулы, не представляют ассоциации рыхло расположенных атомов, как думает Тэйлор, а, наоборот, находятся в наиболее плотной упаковке в элементарных гранях, отождествляемых с центрами кристаллизации. Деформация же катализируемых молекул не может не быть тесно связанной с деформацией электронных оболочек у атомов катализатора.

Для того чтобы катализатор работал, необходимо создать подходящие для него термодинамические условия. Они неодинаковы для разных катализаторов; и энергия активирования Q, т. е. количество тепла, которое надо прибавить, чтобы заставить реагировать грамм-молекулу данного вещества, и температурный коэффициент скорости реакции не зависят от природы катализируемого вещества для данного типа реакций, а только от природы примененного катализатора. Это Q равно, в среднем, для платины 18 725, палладия — 15 780 и никеля — 9580 калорий на грамм-молекулу (Н. Д. Зелинский и А. А. Баландин). Энергия активирования имеет большой теоретический интерес, так как она дает понятие о пассивных сопротивлениях реакций [97]. Она изменяется для одного и того же вещества, если применять катализаторы химически различные, но остается постоянной для различных веществ при одном и том же катализаторе.

Выше предельной температуры 200—350°, разной для различных катализаторов, наступает разрушение, более или менее значительное, катализируемого материала; катализатор покрывается, в случае углеродистых соединений, тонкой углистой пленкой, закрывающей его поверхность с ее активными центрами, и катализ прекращается (Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк); но такую пленку можно легко снять, сжигая ее кислородом при невысокой температуре, и реактивировать катализатор.

Активные точки катализатора нужны только для активирования пассивных связей. Если молекулы сами по себе активны, то нет надобности в катализаторах, как это и наблюдается для некаталитических реакций.

Размеры настоящей статьи не позволяют мне более подробно остановиться на обширном экспериментальном материале по катализу и на гипотезах, стремящихся выяснить механизм этого процесса.

О НЕОБРАТИМОМ КАТАЛИЗЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

VI сообщение:

КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НОПИНЕНА, ТЕРПИНЕНА И ТЕРПИНОЛЕНА

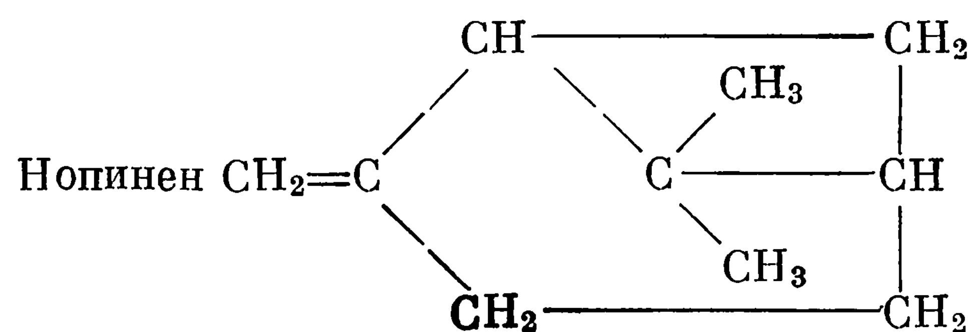
Совместно с Р. Я. ЛЕВИНОЙ[98]

Ber., 62, 339—343, 1929

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

В предыдущих исследованиях [1] было показано, что способность претерпевать необратимый катализ является общим свойством не только простейших ненасыщенных производных циклогексана, но и некоторых моно- и бициклических терпенов, как, например, лимонена, пинена и туйена.

В настоящей работе излагаются результаты наблюдений, из которых ясно, что область каталитических превращений, протекающих под влиянием контакта с палладием, охватывает также и другие терпеновые углеводороды, причем последние превращаются в необратимую систему.



Нопинен перегонялся почти без остатка при 163,5—165,5° (742 *мм*) и имел $n_D^{20,5}$ 1,4766.

Перед проведением необратимого катализа мы решили изучить поведение нопинена при гидрогенизации, чтобы выяснить, идентичен ли дигидронопинен (дигидро-β-пинен) с дигидро-α-пиненом, как этого можно было ожидать.

Уже однократный контакт нопинена с палладированным углем в атмосфере водорода, при 170—175°, привел к образованию полностью гидрированного продукта (n_D^{17} 1,4620), который не изменил своего показателя преломления при повторном проведении над катализатором.

Часть углеводорода, которая была абсорбирована палладированным углем при температуре опыта и задерживалась в трубке, была вытеснена током водорода при 240°. Этот отдельно собранный конденсат имел n_D^{15} 1,4632; таким образом, показатель преломления углеводорода не изменился под влиянием более высокой температуры. Продукт восстановления не реагировал с перманганатом, при перегонке над натрием перешел без остатка при 167—167,5° (737 *мм*) и обладал следующими константами: d_4^{20} 0,8521; d_4^{16} 0,8563; n_D^{16} 1,4628; найдено MR_D 43,76; вычислено для $C_{10}H_{18}$:

MR_D 43,93. Таким образом, углеводород не обладал экзальтацией.

0,1795 *г* вещ.: 0,5729 *г* CO_2; 0,2135 *г* H_2O
Найдено %: C 87,04; H 13,30
$C_{10}H_{18}$. Вычислено %: C 86,87; H 13,13

Полученный нами дигидронопинен показал более постоянную температуру кипения, чем нопинен; отсюда следует, что последний дает при гидрировании только одно вещество, чем и отличается от пинена, механизм восстановления которого зависит от температуры и природы катализатора, как было установлено Н. Д. Зелинским и С. С. Наметкиным [2]. При гидрировании пинена над никелем при более низкой температуре (155—158°) образуется дигидро-α-пинен со следующими константами: т. кип. 168,5° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4541 и d_4^{20} 0,8392; инкремент для MR_D 0,61. При гидрировании же пинена над палладием при 195° образуется дигидропинен [3] с т. кип. 169—170° (768 *мм*); $n_D^{18,5}$ 1,4577 и $d_4^{18,5}$ 0,8453; экзальтация 0,64. Гидрирование над палладием при 158° дает продукт, константы которого почти совпадают с константами, данными С. С. Наметкиным: т. кип. 169,5° (испр.); $n_D^{18,5}$ 1,4531; $d_4^{18,5}$ 0,8351; экзальтация 0,80.

Отсутствие экзальтации у дигидро-β-пинена оставляет открытым вопрос о наличии в нем тетраметиленового кольца; возможно, однако, что исходный нопинен содержит другой изомерный углеводород, продукт гидрирования которого оказывает сильное влияние на константы дигидронопинена.

Необратимый катализ нопинена

При медленном проведении (6—8 капель в минуту) нопинена над палладированным асбестом при 190° был получен катализат с n_D^{19} 1,4739. Продукт был устойчив к действию перманганата, но реагировал с бромом, причем наступало замещение. При перегонке над натрием катализат перешел без остатка при 167—173°; по своему характеру он напоминал продукт, полученный Н. Д. Зелинским [4] при контактном действии палладия на α-пинен.

Во втором опыте нопинен был двукратно проведен над палладием при 190°, причем катализат имел $n_D^{20,5}$ 1,4731; таким образом, для полного превращения углеводорода оказалось достаточным однократное проведение его над палладием. Катализат обладал характерным цимольным запахом и перешел без остатка при 167—174° d_4^{20} 0,8551.

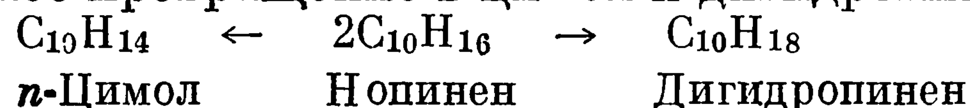
Проба, взятая для анализа из общей массы катализата, показала состав $C_{10}H_{16}$:

0,1514 *г* вещ.: 0,4888 *г* CO_2; 0,1027 *г* H_2O
Найдено %: C 87,96; H 12,02
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C 88,16; H 11,84

Для удаления цимола катализат был обработан при сильном взбалтывании дымящей серной кислотой (7%); при этом почти половина исходной углеводородной массы не реагировала с серной кислотой. Хорошо отмытый и высушенный углеводородный слой кипел при 166—168° (752 *мм*) и обладал следующими константами: n_D^{21} 1,4554; d_4^{18} 0,8470; d_4^{21} 0,8447; найдено MR_D 44,38; вычислено для $C_{10}H_{18}$: MR_D 43,93.

α-Пинен [5] дал в контакте с палладием катализат, из которого после удаления цимола был выделен дигидропинен с n_D^{18} 1,4589 и d_4^{18} 0,8467.

Таким образом, при контакте с палладием нопинен, подобно пинену, претерпевает гладкое превращение в цимол и дигидропинен:



$$C_{10}H_{14} \leftarrow 2C_{10}H_{16} \rightarrow C_{10}H_{18}$$

n-Цимол Нопинен Дигидропинен

В качестве механизма этого превращения можно принять, что сначала происходит изомеризация нопинена в α-пинен. В пользу такого объяснения говорит тот факт, что метиленциклогексан [6] ведет себя при необратимом катализе подобно изомерным ему метилциклогексенам.

Необратимый катализ терпинена и терпинолена

Терпинен и терпинолен были получены по Валлаху [7]; скипидар обрабатывался (по методу Флавицкого [8]) алкогольным раствором серной кислоты, и из продукта реакции выделялись терпинен и терпинолен.

Фракция 155—163° перегнанного с водяным паром русского скипидара нагревалась в течение нескольких дней на водяной бане с алкогольным раствором серной кислоты (на 100 *г* скипидара 25 *г* серной кислоты удельного веса 1,64 и 25 *г* спирта). Таким путем было обработано около 1 *кг* скипидара. Полученный продукт был промыт, высушен и подвергнут многократной фракционировке в вакууме.

Фракции, перешедшие до 63° (9 *мм*), перегонялись далее при 760 *мм*, причем вышекипящая часть их фракционировалась снова в вакууме.

Так были, наконец, получены: терпинен с т. кип. 178,5—180,5° (740 *мм*) и 65,5—68° (14 *мм*); n_D^{21} 1,4783; d_4^{21} 0,855; найдено MR_D 45,13 и терпинолен с т. кип. 75° (14 *мм*), n_D^{22} 1,4802; d_4^{22} 0,8628; найдено MR_D 44,93. Константы обоих углеводородов близко совпадают с константами, приведенными Валлахом [9]. Земмлер [10] приводит для терпинолена несколько более низкий удельный вес (d^{20} 0,857).

Терпинен медленно проводился в слабом токе углекислоты при 190° над палладированным асбестом, который предварительно высушивался при 200° в токе водорода; последний затем вытеснялся углекислотой. При таком проведении получен катализат с n_D^{19} 1,4808.

В отличие от терпинена катализат не обесцвечивал перманганата и обладал свойствами предельного углеводорода. Анализ катализата

(пробы, взятой из общей массы его) показал, что состав его не изменился, как этого и можно было ожидать при подобном контактном превращении.

Водород, выделявшийся при дегидрогенизации одной молекулы терпинена, потреблялся целиком для гидрирования второй молекулы.

0,1136 *г* вещ.: 0,3656 *г* CO_2; 0,1213 *г* H_2O
Найдено %: С 87,77; Н 11,86
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: С 88,16; Н 11,84

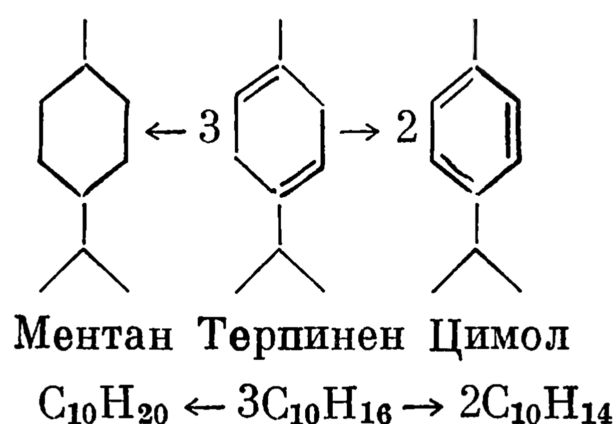
При фракционировке катализата были выделены фракции 169—172° и 174—174,5°, причем вторая фракция была получена в значительно большем количестве по весу, чем первая (1 : 2).

Фракция 169—172° для удаления содержавшегося в ней цимола обрабатывалась дымящей (7%) серной кислотой.

Не вошедший в реакцию с серной кислотой углеводород был промыт, высушен и перегнан над металлическим натрием, причем он перешел без остатка при 168,5—169,5° (745 *мм*) и имел $n_D^{16,5}$ 1,4452. Углеводород обладал характерным запахом ментана и не реагировал с перманганатом. Ментан, полученный гидрированием ментена, имел n_D^{20} 1,4389.

Для исследования фракции 174—175,5° последняя была окислена хромовой смесью. После отгонки с водяным паром непрореагировавшего углеводорода продукт окисления был отфильтрован, обработан раствором соды и снова осажден из этого раствора соляной кислотой. Органическая кислота (0,8 *г*), полученная таким путем из 2 *г* углеводорода, оказалась терефталевой кислотой, как правило, образующейся при окислении цимола.

Таким образом, необратимый катализ терпинена приводит к образованию ментана и цимола, т. е. к образованию тех же конечных продуктов, которые получаются при необратимом катализе лимонена [11]:



Ментан Терпинен Цимол

$C_{10}H_{20} \leftarrow 3C_{10}H_{16} \rightarrow 2C_{10}H_{14}$

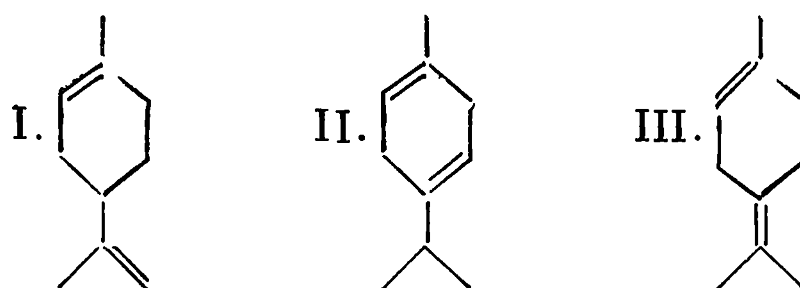
Совершенно подобным же образом ведет себя также терпинолен. При медленном проведении (5 капель в минуту) над палладированным асбестом в слабом токе углекислоты, при 40 *мм* давления и 160—170°, терпинолен дает катализат, не реагирующий с перманганатом. Анализ пробы, взятой из общей массы катализата, показал, что состав катализата остался неизменным.

0,0974 *г* вещ.: 0,3150 *г* CO_2; 0,1023 *г* H_2O
Найдено %: C 88,20; H 11,66
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C 88,16; H 11,84

При фракционировке катализата были выделены две фракции: 168—170° и 175—176°. Последняя обладала характерным запахом цимола.

Обе фракции представляли собой смесь ментана и цимола — это было настолько ясно, что не требовало дальнейших доказательств.

Из приведенного экспериментального материала следует, что различное положение одной из двух двойных связей — в кольцевой системе или вне ее — в моноциклических терпеновых углеводородах не оказывает влияния на конечный результат их контактного превращения: лимонен (I), терпинен (II) и терпинолен (III) дают одинаковые продукты — цимол и ментан:



В заключение надо заметить, что при изучении процесса необратимого катализа можно также пользоваться вместо палладированного асбеста палладированным углем; в этом случае требуется, однако, повторное проведение углеводорода над палладированным углем, ибо последний, как более сильный адсорбент, удерживает в своих мицеллах значительную часть молекул углеводорода, что препятствует соприкосновению их с активной поверхностью катализатора. Лучше поэтому для опытов необратимого катализа применять палладированный асбест.

Необратимый катализ под влиянием палладия представляет собой специальный случай так часто протекающих в природе процессов восстановительно-окислительного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Г. Павлов. Ber., **56**, 1249, 1923; **57**, 669, 1066, 1070, 1924; Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 2055, 2058, 1924; Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский. Ber., **60**, 1096, 1927.
2. С. С. Наметкин. ЖРХО, **51**, 150, 1929.
3. Н. Д. Зелинский. Ber., **58**, 868, 1925.
4. Н. Д. Зелинский. Ber., 58, 864, 1925.
5. Н. Д. Зелинский. Ber., **58**, 864, 1925.
6. Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 2057, 1924.
7. O. Wallach. Lieb. Ann., **227**, 283, 1885; **230**, 251, 1885; **239**, 33, 1887.
8. Г. Вагнер. Ber., **12**, 1022, 1879.
9. O. Wallach. Lieb. Ann., **350**, 141, 1906.
10. Semmler. Die äther. Ole, Bd. II, S. 398.
11. Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 2058, 1924.

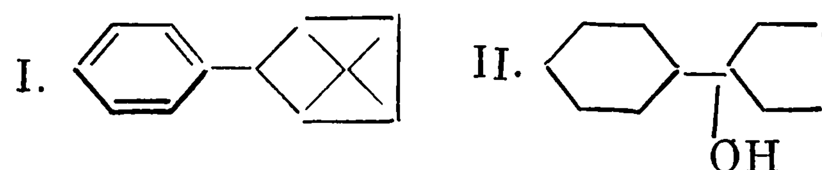
О ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ КАТАЛИЗЕ БИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ [99]

Совместно с И. Н. ТИЦ

Ber., 64, 183—188, 1931

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Несколько лет назад [1] нами было опубликовано сообщение о дегидрогенизационном катализе некоторых бициклических углеводородов; среди других мы описали кристаллическое вещество, полученное дегидрогенизацией циклогексилциклопентана, которое плавилось при 69,4° и анализ которого указывал на состав $C_{11}H_{10}$. Полученное соединение мы сочли тогда за продукт исчерпывающей дегидрогенизации циклогексилциклопентана и приписали ему структурную формулу I.



Мы исходили при этом из предположения, что при дегидрогенизации системы, состоящей из 6- и 5-членного колец, потеря водородных атомов 6-членным кольцом может стимулировать этот процесс и у 5-членного кольца. Полученный результат находился, однако, в противоречии со всеми фактами, ранее установленными нами для моноциклических форм. Принимая во внимание важность изучения механизма дегидрогенизационных процессов, казалось необходимым дополнительное детальное изучение вопроса о том, может ли пентаметиленовое кольцо, связанное с гексаметиленовым, при дегидрировании последнего также поддаваться подобной дегидрогенизации.

Мы уже раньше делали [2] следующий вывод: «Однако дегидрогенизация пентаметиленового кольца в том случае, когда оно входит как составная часть в полициклическую систему, содержащую гексаметиленовое кольцо, являлась настолько неожиданной и мало вероятной, что мы заняты в настоящее время вновь синтезом таких до сих пор мало доступных углеводородов с целью проверить наше наблюдение на большем опытном материале». Ниже мы излагаем окончательные результаты исследования этого вопроса.

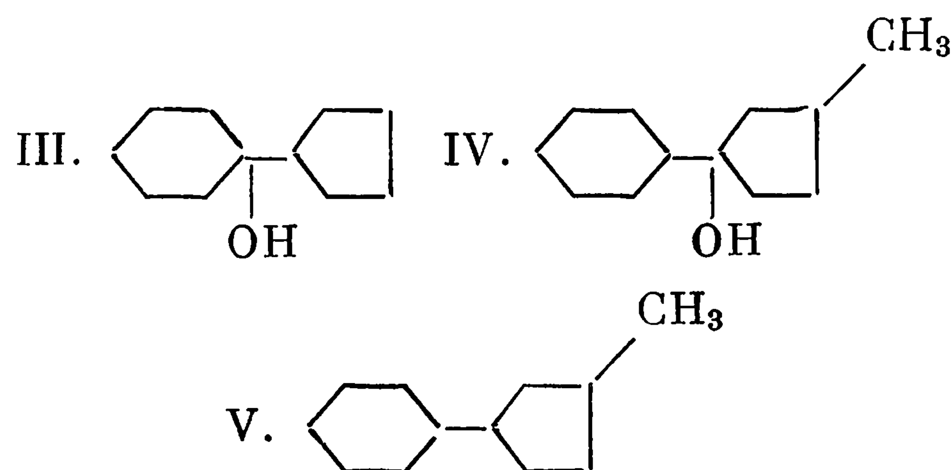
Циклогексилциклопентан был нами получен, как это ясно из упомянутого сообщения, из третичного спирта II, который, в свою очередь, был получен действием циклогексилмагнийбромида на циклопентанон. Так как реакция, казалось, протекала нормально, у нас не возникало никако-

го сомнения в строении полученного из третичного спирта насыщенного углеводорода. Но при ближайшем исследовании нас поразило почти полное совпадение температуры плавления нашего продукта дегидрогенизации с температурой плавления дифенила (69°). Действительно, упомянутый продукт оказался совершенно идентичным с дифенилом. Стало ясным, что соединение, подвергнутое дегидрогенизации, не могло быть циклогексилциклопентаном, потому что это вещество при дегидрогенизации могло дать только фенилциклопентан, пассивно относящийся к дегидрированию [3]. Все это говорило за то, что наш кристаллический углеводород с т. пл. 69,4° получился каталитической дегидрогенизацией не циклогексилциклопентана, а произошел из дициклогексила, который при дегидрировании легко переходит в дифенил.

Анализ дал: С 93,25; Н 6,81; эти цифры одинаково хорошо подходят как для $C_{11}H_{10}$ (92,90 и 7,10), так и для $C_{12}H_{10}$ (93,50 и 6,50).

Как же получился дициклогексил? При повторной проверке течения реакции между циклогексилмагнийбромидом и циклопентаноном мы убедились, что при действии магния на эфирный раствор циклогексилбромида реакция течет в основном по схеме Вюрца — Фиттига с образованием дициклогексила, а нормальное магнийорганическое соединение, дающее циклогексилциклопентанол, получается в небольшом количестве в качестве побочного продукта. При отщеплении элементов воды нагреванием всего продукта реакции с водной щавелевой кислотой мы хотя и получили углеводород ненасыщенного характера, однако этот углеводород составлял лишь небольшую часть образовавшегося в основном дициклогексила. Следовательно, после восстановления мы имели в основном дициклогексил с небольшой лишь примесью циклогексилциклопентана.

После этого мы изменили условия синтеза и действовали уже циклопентилмагнийхлоридом на циклогексанон; однако и в этом случае нам не удалось получить в сколько-нибудь значительном количестве третичный алкоголь III, исходя из которого мы надеялись перейти к циклогексилциклопентану.



Надо еще добавить, что наша попытка получить нормальный магнийорганический комплекс, действуя магнием на циклогексилбромид и 3-ме-

тилциклопентанон, также кончилась неудачно. Также и здесь в качестве основного продукта образовался дициклогексил, а не 1-циклогексил-3-метилциклопентанол-1 (IV). Предполагая [4], что реакция протекала нормально, мы и здесь выделили в качестве конечного продукта насыщенный углеводород, о котором мы ошибочно говорили как об 1-циклогексил-3-метилциклопентане, в то время как на самом деле мы имели в руках в основном дициклогексил.

Дегидрогенизация мнимого соединения V по нашим тогдашним предположениям должна была идти таким образом, что при дегидрировании, протекающем под стимулирующим влиянием шестичленного ядра бициклического углеводорода, метилпентаметиленовое кольцо перегруппировывается в шестичленное кольцо, после чего в качестве основного продукта дегидрогенизационного процесса образуется дифенил. На самом же деле дифенил представлял нормальный продукт дегидрогенизации дициклогексила, образовавшегося действием магния на циклогексилбромид.

Подведем итог сказанному. Целый ряд предпринятых нами попыток связать друг с другом гекса- и пентаметиленовые кольца обычным методом магнийорганического синтеза дали отрицательный результат вне зависимости от того, проводим ли мы это сцепление, исходя из циклогексилбромида и циклопентанона или из циклопентилхлорида и циклогексанона. Это тем более удивительно, что мы, исходя из бромбензола и циклопентанона, с помощью магния получили третичный алкоголь, который с хорошим выходом был превращен в фенилциклопентан [5]. Следовательно, фенилмагнийбромид и циклопентанон реагируют друг с другом нормальным образом, чего не бывает, если заменить бромбензол бромциклогексаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение циклогексилциклопентана и его дегидрогенизация

Чтобы изучить действительное отношение циклогексилциклопентана к дегидрогенизационному катализу, мы получили этот углеводород гидрированием фенилциклопентана. Последний был нами получен синтетически по Фриделю — Крафтсу конденсацией циклопентилхлорида и бензола в присутствии хлористого алюминия. Аналогичная конденсация была уже проведена Н. Курсановым [6] при получении фенилциклогексана.

В данных им условиях мы брали в реакцию свежеполученный хлористый алюминий, совершенно сухой циклопентилхлорид и перегнанный над натрием бензол. Выход чистого фенилциклопентана составлял 54% теории.

Т. кип. 217°; d_4^{20} 0,9474; n_D^{20} 1,5280; найдено MR_D 47,48; вычислено для $C_{11}H_{14}$: MR_D 47,20.

0,1172 *г* вещ.: 0,3867 *г* CO_2; 0,0992 *г* H_2O
Найдено %: C 89,97; H 9,47
$C_{11}H_{14}$. Вычислено %: C 90,35; H 9,65

В общем было получено 37 *г* этого углеводорода, описанного уже следующими авторами:

	Т. кип.		
Борше и Менц [7]	213—217°	d^{17} 0,958	n_D^{20} 1,5320
Бауэр [8]	214—215°	$d^{2}{}_{5}$ 0,9432	n_D^{25} 1,5286
Браун и Дейч [9]	213—215°	d_4^{20} 0,9385	n_D^{20} 1,5157
Браун и Кюн [10]	215°	d_4^{23} 0,9553	n_D^{20} 1,5330
Н. Д. Зелинский и И. Н. Тиц [11]	215—217°	d_4^{19} 0,9503	n_D^{19} 1,5305

Отсюда видно, что не все приведенные константы хорошо совпадают друг с другом.

Гидрированием фенилциклопентана мы получили затем циклогексилциклопентан, строение которого не вызывало теперь никакого сомнения. Углеводород проводился при 220—225° со скоростью 4 капли в минуту в токе водорода над платинированным углем. Гидрирование было закончено уже после одного пропускания вещества, и полученный циклогексилциклопентан без остатка перегонялся при 214°: d_4^{21} 0,8780; n_D^{21} 1,4728; найдено MR_D 48,54; вычислено для $C_{11}H_{20}$: MR_D 48,60.

0,1472 *г* вещ.: 0,4677 *г* CO_2; 0,1731 *г* H_2O
Найдено %: C 86,66; H 13,15
$C_{11}H_{20}$. Вычислено %: C 86,80; H 13,20

Таким образом, после многих тщетных попыток нам удалось, наконец, получить в чистом состоянии не описанный еще в литературе циклогексилциклопентан.

В первую очередь нас интересовало отношение этого углеводорода к дегидрогенизации. При этом нужно было окончательно установить, способно ли в бициклическом углеводороде, состоящем из циклогексана и циклопентана, циклопентановое кольцо под стимулирующим влиянием циклогексанового кольца одновременно с ним подвергаться дегидрогенизации. Мы проводили эту реакцию, пропуская циклогексилциклопентан при 300° со скоростью 2 капли в минуту в газообразном состоянии над платинированным углем. Уже при первом проведении имело место сильное выделение водорода, и после третьего проведения показатель преломления равнялся 1,519. Основная фракция кипела при 215—217°, высшие фракции совсем отсутствовали, не было найдено даже следов кристаллов дифенила.

При повторном пропускании над катализатором произошло небольшое разложение, что делает понятным образование незначительного количества фракции, кипящей ниже 215°, и несколько более низкую рефракцию катализата (для фенилциклопентана n_D^{20} 1,5280).

Из этого вытекает, что при дегидрогенизации циклогексилциклопентана дегидрируется только гексаметиленовое кольцо, а пентаметиленовое остается неизмененным. Закономерность, выведенная для отдельно взятых колец, остается в силе и для бициклических углеводородов, из которых к полной дегидрогенизации способны исключительно те системы, которые состоят только из гексаметиленовых колец. В системах, содержащих одновременно и пентаметиленовое кольцо, последнее остается незатронутым в процессе дегидрогенизации. Это правило, выведенное на основании целого ряда наблюдений, можно поэтому рассматривать как закон. Предположение относительно стимулирующего влияния гексаметиленового кольца на связанное с ним пентаметиленовое кольцо и возможность изомеризации под этим влиянием метилпентаметиленового кольца в гексаметиленовое не подтвердились.

Пассивность пентаметиленовых колец в бициклических системах различного строения по отношению к дегидрогенизационному катализу иллюстрируется еще следующими экспериментальными данными.

Получение фенилциклопентилметана и дегидрогенизация циклогексилциклопентилметана

В обоих этих углеводородах кольца соединены друг с другом не непосредственно, как в ранее описанных случаях, а через CH_2-группу, находящуюся между ними. Как уже несколько лет тому назад было найдено Н. Д. Зелинским, И. Н. Тиц и М. В. Гавердовской, аналогичное соединение с двумя гексаметиленовыми кольцами, т. е. дициклогексилметан, дает при полной дегидрогенизации флуорен [12], причем отщепление 14 водородных атомов происходит не только за счет радикалов циклогексила, но также и за счет фенильных групп, образующихся в процессе дегидрогенизации, так что в конце концов получается конденсированная циклическая система — флуорен — с внутренним пентаметиленовым кольцом. Флуорен получается, впрочем, как мы это показали, и при дегидрогенизации дифенилметана.

При действии натрия на смесь хлористого бензила и хлористого циклопентила был получен фенилциклопентилметан наряду с дифенилом (т. кип. 284°) и небольшим количеством дициклопентила (т. кип. 189°).

Эти три углеводорода были отделены друг от друга повторной фракционированной разгонкой. Фенилциклопентилметан кипел при 233—235°; d_4^{18} 0,9345; n_D^{18} 1,5206; найдено MR_D 52,09; вычислено для $C_{12}H_{16}$ (3F):

MR_D 51,82.

0,1450 *г* вещ.: 0,4776 *г* CO_2; 0,1287 *г* H_2O
Найдено %: C 89,90; H 9,93
$C_{12}H_{16}$. Вычислено %: C 89,94; H 10,06

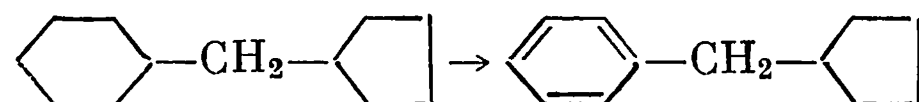
Мы пробовали дегидрировать этот не описанный еще в литературе углеводород и пропускали для этого его пары со скоростью 2 капли в минуту при 300° над Pt-углем. Выделение водорода при этом не происходило и показатель преломления не изменился (n_D^{18} 1,5202). Следовательно пентаметиленовое кольцо фенилциклопентилметана не подвержено дегидрогенизации.

Затем углеводород был гидрирован при 220° в токе водорода со скоростью 2 капли в минуту над Pt-углем. После трехкратного пропускания над катализатором гидрогенизация была окончена. Повторное гидрирование в избытке водорода оказывается в некоторых случаях необходимым, так как при столь высоких температурах может частично проходить обратный процесс. Полученный катализат оказался чистым циклогексилциклопентилметаном.

Т. кип. 225—227°; d_4^{19} 0,8789; n_D^{19} 1,4775; найдено MR_D 53,41; вычислено для $C_{12}H_{22}$: MR_D 53,22.

0,1680 *г* вещ.: 0,5330 *г* CO_2; 0,1952 *г* H_2O
Найдено %: C 86,52; H 12,98
$C_{12}H_{22}$. Вычислено %: C 86,73; H 13,27

Этот углеводород до сих пор также не был известен. Как можно было ожидать, он дегидрируется, если пропускать его со скоростью 2 капли в минуту при 300° над Pt-углем:



Уже после второго пропускания можно было считать, что процесс закончен (n_D^{17} 1,5221). Мы получили обратно почти чистый фенилциклопентилметан с т. кип. 232—234°.

0,1462 *г* вещ.: 0,4798 *г* CO_2; 0,1310 *г* H_2O
Найдено %: C 89,41; H 10,02
$C_{12}H_{16}$. Вычислено %: C 89,94; H 10,6

И в этом случае при дегидрогенизации гексаметиленового кольца пентаметиленовое кольцо осталось совершенно пассивным.

Эти данные, так же как и данные наших прежних исследований, позволяют сделать следующий вывод: гексаметиленовые кольца, входящие

в состав бициклических углеводородов, могут сполна дегидрироваться, что является для этих форм нормальным явлением; напротив, пентаметиленовые кольца как составные части тех же бициклических систем совершенно не доступны дегидрогенизации.

В то время как дициклогексилметан при полной дегидрогенизации, теряя 14 атомов водорода, переходит в флуорен, аналогично построенная система циклогексилциклопентилметана выделяет только 6 атомов водорода; она не способна, следовательно, теряя дальнейшие водородные атомы, образовать конденсированную систему, аналогичную флуорену.

Этот свойственный исключительно гексаметиленовым кольцам с полной определенностью доказанный механизм дегидрогенизационного процесса получает, следовательно, всеобщую значимость.

1 декабря 1930 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, И. Тиц. Ber., **58**, 2755, 1925.
2. Н. Д. Зелинский, И. Тиц, Л. Фатеев. Ber., **59**, 2580, 1926.
3. Н. Д. Зелинский, И. Тиц. Ber., **58**, 2762, 1925.
4. Н. Д. Зелинский, И. Тиц. Ber., **58**, 2762, 1925.
5. Н. Д. Зелинский, И. Тиц. Ber., **58**, 2761, 1925.
6. Н. Курсанов. Lieb. Ann., **318**, 309, 1901.
7. W. Borsche, W. Menz. Ber., **41**, 205, 1908.
8. E. Bauer. C. r., **156**, 1684, 1913.
9. J. Braun. Ber., **45**, 1272, 1912.
10. J. Braun, M. Kühn. Ber., **60**, 2557, 1927.
11. Н. Д. Зелинский, И. Тиц. Ber., **58**, 2761, 1925.
12. Н. Д. Зелинский, И. Тиц, М. Гавердовская. Ber., **59**, 2591, 1926.

О ГИДРИРОВАНИИ ФУРАНОВОГО ЯДРА ОСМИЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Совместно с Н. И. ШУЙКИНЫМ

ДАН СССР, № 2, 60—65, 1933

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Попыток каталитического гидрирования фурана и его производных в парообразной фазе, как известно, насчитывается до сего времени сравнительно немного, причем ни одна из них не привела к положительному разрешению вопроса о гидрировании фуранового цикла.

Бургиньон [1] при проведении 50 *г* фурана над никелевым катализатором при 170° в продолжение 6 час. получил всего 6 *г* тетрагидрофурана в смеси с продуктами расщепления фуранового кольца — *н*-бутиловым спиртом (4 *г*) и предельными углеводородами; при этом 17 *г* фурана не подверглось изменению.

Несколько ранее его Падоа и Понти [2] восстановлением фурфурола над никелем получили фуриловый спирт с примесью небольших количеств продуктов более глубокого восстановления. При попытке гидрировать фуриловый спирт далее (при 190°) они получили смесь, состоящую из сильвина, тетрагидросильвана, метилпропилкетона и вторичного амилового спирта.

Дури [3] при гидрировании над никелем этилфурилкарбинола при 175° получил вместе с этилтетрагидрофурилкарбинолом еще несколько продуктов: пропилоксибутадиен, пропилоксибутан и дипропилкетон.

Прингсгейм и Нотс [4] при гидрировании фурфурола по Сабатье получили смесь продуктов, кипевшую в широком интервале 10—81°. Из этой смеси были выделены фуран (главный по количеству продукт), метилдигидрофуран и смесь его с сильваном.

По мнению авторов, образование фурана объясняется течением реакции в двух направлениях: восстановление альдегидной группы до метильной и отщепление боковой цепи с одновременным гидрированием продуктов расщепления. Следовательно, при этой реакции образуется также и метан.

Из цитированных выше работ следует, что никелевый катализатор, по крайней мере в той форме, в какой он употреблялся указанными выше авторами, не пригоден для гидрирования фуранового цикла под обыкновенным давлением. Во всех описанных случаях он приводит к образованию довольно сложной смеси веществ, часть которых является продуктами расщепления или самого исходного материала, или продукта гидрирования его. Даже при гидрировании фурфурола в присутствии никеля под

давлением водорода (80—100 *атм*) в температурном интервале 144—180° (Коматсу и Матсумото [5]), получается все-таки смесь продуктов различной степени восстановления, состоящая из фурилового, дигидрофурилового и тетрагидрофурилового алкоголей с преобладанием одного из них в зависимости от условий восстановления. При дальнейшем гидрировании фурилового и тетрагидрофурилового алкоголей при 300° получается смесь, состоящая из тетрагидрофурана, метилтетрагидрофурана и *н*-бутилового спирта.

Кауфманн и Адамс [6] при восстановлении фурфурола в спиртовом растворе в присутствии окиси платины получили фуриловый спирт, а при дальнейшем гидрировании последнего — смесь, состоящую из тетрагидрофурилового спирта, пентандиола-1,2, пентандиола-1,5 и *н*-амилового спирта.

Медный катализатор, по-видимому, фурановый цикл не гидрирует, что видно из французского патента 639756 (Société anonyme wes Distilleries des Deux Sèvres) [7]. В этом патенте указывается, что при гидрировании фурфурола (в пределах 80—220°) в присутствии восстановленной меди получаются фуриловый спирт и метилфуран.

В качестве объекта для опытов по гидрированию фуранового цикла мы взяли α-метилфуран (сильван), который удобен в том отношении, что по сравнению с фурфуролом является более простой формой, не содержащей кроме этиленовых связей других, способных к восстановлению, функций; перед фураном ему надо отдать преимущество из-за меньшей летучести и большей доступности.

Первые наши опыты гидрирования сильвана в присутствии платины, осажденной как на угле, так и на асбесте, показали, что при 100° гидрирование почти не наблюдается, тогда как при 160° оно сопровождается весьма значительным расщеплением исходного продукта. Отсюда следует, что и здесь, помимо природы самого катализатора, на процесс гидрирования оказывает весьма существенное влияние температура. Такой вывод подтверждается фактом гидрирования фуранового цикла методом Пааля, пользуясь которым Вингаус и Зорге [8] гидрировали в присутствии хлористого палладия пирослизевую кислоту до тетрагидропирослизевой, а Вингаус [9] в присутствии палладия, осажденного на животном угле, восстановил фуриловый спирт до тетрагидрофурилового. Следовательно, для успешного проведения процесса в парообразной фазе требуется найти катализатор, способный активно гидрировать фурановый цикл при температурах ниже 100°. Для этой цели мы воспользовались осмиевым катализатором, замечательные гидрирующие свойства которого изучены ранее одним из нас [10].

При проведении сильвана при 80—82° над восстановленным осмием, отложенным на асбесте, мы получили чистый тетрагидросильван без примесей, не отличающийся от препарата, полученного синтетически

Липпом [11]. Гидрирование протекает гладко и при первой же операции — почти до конца.

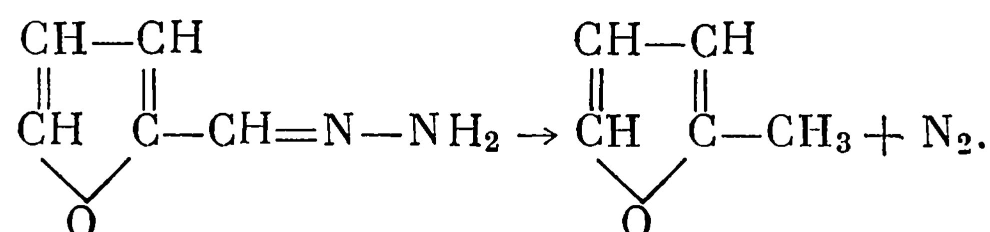
Таким образом, осмиевый катализатор, позволивший нам впервые гидрировать фурановый цикл в парообразной фазе, является пока единственным катализатором, пригодным для гидрогенизации этиленовых связей в фурановом кольце без всяких осложнений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Метилфуран (сильван) [12]

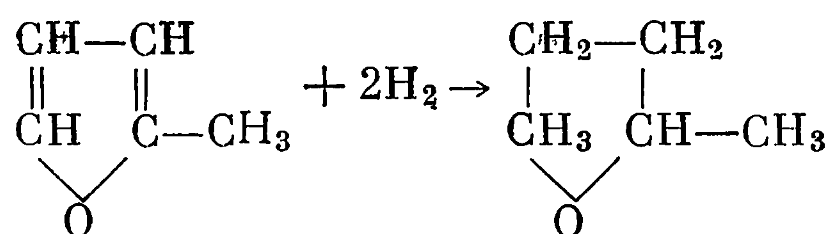
К 60 *г* 90%-ного гидразингидрата, находящегося в колбе, снабженной рогатым форштоссом с восходящим холодильником и охлаждаемой снаружи снегом, медленно прибавлялся из капельной воронки раствор 70 *г* свежеперегнанного фурфурола в абсолютном эфире (1 : 2). Реакция сопровождалась небольшим разогреванием.

Отделенный эфирный раствор гидразона фурфурола просушен хлористым кальцием. Полученный после отгонки эфира на водяной бане сырой гидразон (около 75 *г*), представляющий собой густую жидкость соломенно-желтого цвета, прибавлялся по каплям к нагретому до 80° спиртовому раствору алкоголята натрия (9 *г* Na на 220 *мл* абсолютного этилового спирта). Первые капли гидразона вызвали появление красивого зеленого окрашивания раствора алкоголята, перешедшего затем в темно-бурое. Происходило энергичное разложение гидразона с выделением азота



Образующийся сильван отгонялся с примесью паров спирта через холодильник в хорошо охлаждаемый приемник. Сильван отделен от спирта четырехкратным высаливанием насыщенным раствором поваренной соли и просушен сплавленным поташом. После повторной перегонки над натрием получено 45,5 *г* сильвана, представляющего собой бесцветную подвижную жидкость со «сладким» запахом, напоминающим запах хлороформа. Т. кип. 63—64° (763 *мм*); d_4^{20} 0,9130; n_D^{20} 1,4341; MR_D 23,41; вычислено для C_5H_6O (2F): MR_D 23,80. При второй операции, проведенной в тех же условиях, из 70 *г* фурфурола получено 47 *г* сильвана.

Тетрагидросильван



Свежеперегнанный сильван проведен над осмием (25%) на асбесте при 80—82° в сильном токе водорода со скоростью 4—5 капель в минуту. Катализатор в количестве 3,5 *г* был расположен рыхлым слоем 25 *см* длины в небольшой стеклянной трубке диаметром 8 *мм*, находящейся в небольшой электрической печи.

Весь поступающий водород поглощался полностью. Продукт реакции конденсировался в приемнике, помещенном в охладительную смесь. Полученный катализат показал $n_D^{22,6}$ 1,4088. После повторного проведения этого катализата в тех же условиях рефракция изменилась незначительно: $n_D^{21,5}$ 1,4067. Это показывает, что сильван уже при однократном проведении над осмием в наших условиях гидрируется почти сполна.

Полученный тетрагидросильван при повторной перегонке над натрием кипел при 78,5—80° (746 *мм*). Это — бесцветная, подвижная жидкость с резким «колющим» запахом; при слабом вдыхании пары его дают ощущение горького вкуса; n_D^{20} 1,4072; d_4^{20} 0,8552; MR_D 24,78; вычислено для $C_5H_{10}O$: MR_D 24,73.

Опыты гидрирования сильвана над платиновыми катализаторами

Наши попытки гидрирования сильвана над платиновыми катализаторами оказались безуспешными.

I. При проведении свежеперегнанного сильвана (n_D^{20} 1,4341) в токе водорода над платиной на активном угле при 100° со скоростью 10 капель в минуту (слой катализатора 40 *см* длины в стеклянной трубке диаметром 16 *мм*) катализат показал $n_D^{19,5}$ 1,4323. Следовательно, в этих условиях если гидрирование и имело место, то в весьма малой степени

II. При проведении сильвана со скоростью 10—12 капель в минуту над активным катализатором (19% Pt на асбесте) при 100° (рыхлый слой катализатора занимал 40 *см* длины в стеклянной трубке диаметром 16 *мм*) получен катализат с n_D^{18} 1,4304, что также указывает лишь на слабое течение процесса гидрогенизации.

III. Над этим катализатором (Pt на асбесте) с той же скоростью сильван проводился несколько раз при 160° до получения катализата с постоянной рефракцией. Катализаты последовательно показали:

1) n_D^{20} 1,4109; 2) n_D^{20} 1,3948; 3) n_D^{20} 1,3931; 4) n_D^{20} 1,3925.

Вполне аналогичные данные получены и при повторной операции. При перегонке последний катализат кипел в весьма широком интервале

40—115°. Полного исследования состава этого катализата мы не производили, однако нам удалось установить, что в полученной смеси содержатся тетрагидрофуран, тетрагидросильван и вторичные — бутиловый и амиловый — спирты.

Только осмий гидрирует сильван гладко и до конца. Гидрирование фурфурола под влиянием осмиевого катализатора нами изучается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bourguignon. Bl. Soc. chim. Belg., 22, 39, 1908.
2. M. Padoa, U. Ponti. Atti Lincei, 5, 15, 11, 610, 1906; Zbl., 1907, I, 570.
3. R. Douris. C. r., 157, 722, 1913.
4. H. Pringsheim, H. Noth. Ber., 53, 114, 1920.
5. S. Komatsu, M. Matsumoto. Bl. Chem. Soc. Japan, 5, 241, 1930.
6. W. E. Kaufmann, R. Adams. J. Am. Soc., 45, 3029, 1923.
7. Фр. пат. 639756; Zbl., 1928, II, 1822.
8. H. Wienhaus, H. Sorge. Ber., 46, 1928, 1913.
9. H. Wienhaus. Ber., 53, 1656, 1920.
10. Н. Д. Зелинский. М. Б. Турова-Поляк. Ber., 62, 2865, 1929.
11. A. Lipp. Ber., 22, 2571, 1889.
12. L. Wolff. Lieb. Ann., 394, 101, 1912.

ГИДРИРОВАНИЕ ПРОСТЕЙШИХ ГОМОЛОГОВ ЦИКЛОПЕНТАНА С РАЗРЫВОМ ЦИКЛА И ПРЕВРАЩЕНИЕМ ИХ В УГЛЕВОДОРОДЫ ПАРАФИНОВОГО РЯДА [100]

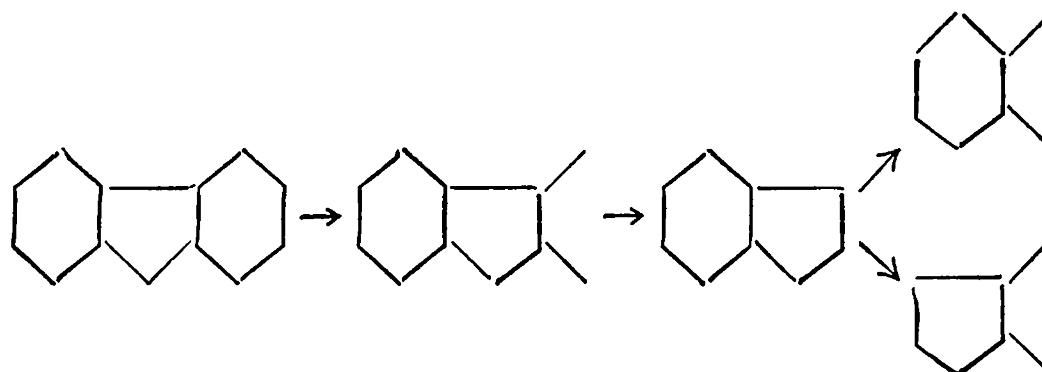
Совместно с Б. А. КАЗАНСКИМ и А. Ф. ПЛАТЭ

Ber., 68, 1869—1872, 1935 [101]

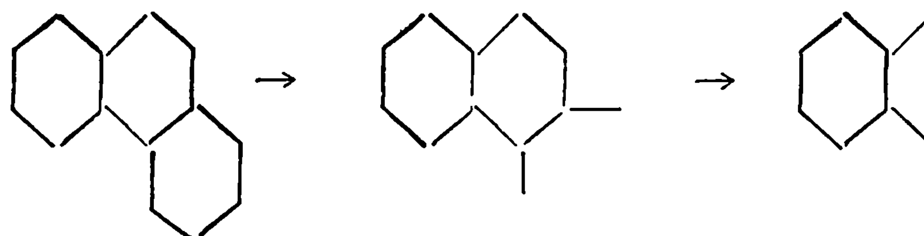
Из Лаборатории органической химии им. акад. Н. Д. Зелинского Московского государственного университета

Как сообщалось нами недавно [1], циклопентан в присутствии платинированного угля и избытка водорода превращается при 300—310° количественно в *н*-пентан с расщеплением цикла. Такая реакция разрыва кольца в циклических системах при сравнительно низких температурах и при обыкновенном давлении водорода в присутствии катализаторов наблюдалась и ранее по отношению к системам, обладающим значительным байеровским напряжением, а именно по отношению к циклопропану [2], диметилциклопропану [3] и циклобутану [4], и возможность этой реакции объяснялась наличием напряжения в молекуле. С другой стороны, известен ряд случаев расщепления не только трех- и четырех-, но также пяти- и шестичленных циклов под высоким давлением водорода и при высоких температурах в присутствии и отсутствие катализаторов. Сюда относятся, например, работы Н. А. Орлова [5] по гидрированию ароматических углеводородов с конденсированными системами. В этих работах показано, что при температурах порядка 450° и высоких давлениях водорода такие углеводороды, как инден, флуорен, аценафтен, хризен, сперва гидрируются, а затем образующиеся гидриды подвергаются распаду с расщеплением пяти- и шестичленных циклов, причем образуются более простые конденсированные системы или даже гомологи бензола с боковыми цепями.

Так, пергидрофлуорен распадается по такой схеме:



а пергидрофенантрен следующим образом:



Такие реакции гидрирования сложных углеводородов стоят близко к реакциям крекинга: гидрированные пяти- и шестичленные кольца при температурах порядка 450° подвергаются расщеплению, а получающиеся при этом радикалообразные остатки присоединяют водород, находящийся под большими давлениями и, следовательно, в больших концентрациях, что и приводит к образованию новых моно- или полициклических систем с меньшим числом колец.

В открытой нами реакции гидрирования циклопентана мы наблюдаем особенности, отличающие ее от только что приведенных. С одной стороны, циклопентан принято считать весьма прочной циклической системой, в которой байеровское напряжение почти отсутствует; следовательно, этому напряжению нельзя приписать решающей роли в расщеплении кольца, как это делается по отношению к циклопропану и циклобутану. С другой стороны, ни температура гидрирования, ни катализатор, на котором оно протекает, сами по себе, в отсутствие водорода, не вызывают изменений в кольце циклопентана, как это было установлено специальным опытом, и поэтому схема, предложенная для объяснения гидрирования сложных ароматических углеводородов, в данном случае является неприемлемой. Для циклопентана расщепление на поверхности катализатора, очевидно, имеет место только в присутствии избытка водорода и не является тесно связанным с господствующим в молекуле напряжением.

В настоящей работе мы описываем реакции гидрирования простейших гомологов циклопентана; метил-, этил- и пропилциклопентана в присутствии платинированного угля при 305—315°. С этими углеводородами реакция расщепления происходит столь же легко, как и с циклопентаном, а в некоторых случаях и еще легче. Так как исследованию подвергались относительно небольшие количества углеводородов, невозможно было определить, какие именно из изомеров соответствующего парафина получаются при расщеплении того или иного циклопентанового углеводорода. Тем не менее наблюдается несомненная тенденция (это особенно ясно видно на примере метилциклопентана) к образованию изоформ, а не изомеров нормального строения, которые имеют наивысшую температуру кипения. Метил- и этилциклопентаны при гидрировании образуют смеси углеводородов, судя по температурам кипения, не особенно сложного состава. По-видимому, в этом случае реакция заключается только в раскрытии пятичленного цикла. Пропилциклопентан подвергается значительно более сложным превращениям, давая начало углеводородам

с меньшим молекулярным весом, т. е. претерпевая не только расщепление кольца, но и распад на более простые углеводороды. В случае пропилциклопентана мы наблюдаем и реакцию деструктивного гидрирования при атмосферном давлении.

Описание опытов

Циклопентан (т. кип. 49—51°; $n_D^{20,5}$ 1,4057) был два раза пропущен в отсутствие водорода над платинированным углем в токе CO_2 при 305—315° со скоростью 4—5 капель в минуту. Получившийся конденсат имеет n_D^{20} 1,4024; температура кипения не изменилась.

Метилциклопентан. Углеводород имеет такие константы: т. кип. 71—72,5° (745 *мм*); d_4^{15} 0,7505; $n_D^{15,5}$ 1,4119. Он был трижды пропущен в токе водорода над платинированным углем (50% Pt) при 305—310° со скоростью 4—5 капель в минуту. Продукт реакции обладает такими свойствами: т. кип. 60—63° (743 *мм*); $n_D^{16,5}$ 1,3770; $d_4^{16,5}$ 0,6606; MR_D 29,98; вычислено для C_6H_{14} : MR_D 29,91.

0,1405 *г* вещ.: 0,4502 *г* CO_2; 0,2014 *г* H_2O
Найдено %: C 83,91; H 16,04
C_6H_{14}. Вычислено %: C 83,61; H 16,39

Эти свойства весьма близки к свойствам изогексана (2-метилпентана), который имеет такие константы: т. кип. 60—61° (743 *мм*); d_4^{15} 0,6580; n_D^{15} 1,3735. Нормальный же гексан кипит при 69°.

Этилциклопентан. Т. кип. 100,5—101,5° (740 *мм*); d_4^{20} 0,7654; n_D^{20} 1,4202.

После однократного проведения над тем же катализатором при 300° получен продукт с рефракцией n_D^{18} 1,3925. После вторичного пропускания свойства полученного углеводорода таковы: т. кип. 91—96° (748 *мм*); d_4^{19} 0,6967; n_D^{19} 1,3932; MR_D 34,32; вычислено для C_7H_{16} : MR_D 34,53.

0,0934 *г* вещ.: 0,2883 *г* CO_2; 0,1356 *г* H_2O
Найдено %: C 84,18; H 16,25
C_7C_{16}. Вычислено %: C 83,89; H 16,11

н-Гептан кипит при 98,2—98,5°. Очевидно, полученный нами при гидрировании этилциклопентана продукт представляет собой смесь углеводородов с преобладанием изоформ.

Пропилциклопентан. Т. кип. 126—128° (739 *мм*); $n_D^{16,5}$ 1,4270; $d_4^{16,5}$ 0,7789. После пропускания над платинированным углем при 300° получен катализат с n_D^{17} 1,4050. После вторичного пропускания продукт реакции не изменился: n_D^{15} 1,4062; он перегонялся в широких пределах 105—121°. В результате дробной перегонки выделена узкая фракция

с т. кип. 117—119° (740 *мм*). Она имеет $n_D^{17,5}$ 1,4045; $d_4^{17,5}$ 0,7177; MR_D 38,94; вычислено для C_8H_{18} : MR_D 39,14.

0,1559 *г* вещ.: 0,4850 *г* CO_2; 0,2183 *г* H_2O
Найдено %: C 84,84; H 15,67
C_8H_{18}. Вычислено %: C 84,10; H 15,90

н-Октан обладает следующими свойствами: т. кип. 125—125,6° (766 *мм*); d_4^{16} 0,7046; $n_D^{17,6}$ 1,3988; 3-этилгексан имеет т. кип. 118,8—119°; d_{15}^{15} 0,7175; n_D^{25} 1,3993. Таким образом, и в этом случае основная масса полученной углеводородной смеси состояла из октанов изостроения.

Ввиду того, что по сравнению с предыдущими углеводородами пропилциклопентан при гидрировании изменяется особенно резко, реакция была проведена также и при более низких температурах. Вновь был получен пропилциклопентан, обладавший следующими константами: т. кип. 130—131,5° (751,3 *мм*); n_D^{21} 1,4259; d_4^{21} 0,7755. Оказалось, что при 250° в присутствии платинированного угля (20% Pt) углеводород практически не изменяет своих свойств. При 280—290° получается продукт, имеющий $n_D^{20,5}$ 1,4076 и перегоняющийся в пределах 108—125°. При 310—315° получается после однократного пропускания катализат, имеющий $n_D^{21,5}$ 1,4035 и перегоняющийся также в широких пределах от 83 до 130°. Первая фракция 83—116° имеет d_4^{21} 0,7150 и n_D^{21} 1,4030, вторая фракция 115—130° имеет d_4^{21} 0,7396 и n_D^{21} 1,4132.

8 июля 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. Ber., 66, 1415, 1933.
2. S. Tanatar. Z. phys. Ch., 41, 735, 1902; M. J. Boeseken. Rec. trav. chim., 35, 283, 1916.
3. Н. Д. Зелинский. Ber., 40, 4743, 1907.
4. R. Willstätter, J. Bruce. Ber., 40, 3988, 1907.
5. Н. А. Орлов, М. А. Белопольский. Ber., 62, 1225, 1929.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ И КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Труды Юбилейного Менделеевского съезда. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1936, I, стр. 619—628

В моем докладе на этом юбилейном собрании, посвященном чествованию памяти Д. И. Менделеева, я хочу остановиться на мыслях его «О влиянии соприкосновения на ход химических превращений».

Не подлежит сомнению, что контактные реакции и каталитические процессы тесно связаны между собой. Последние представляют только частный случай первых, имеющих общее значение. Часто трудно бывает различать в изучаемом явлении, с чем собственно мы имеем дело, с контактом или катализом. Есть, как известно, множество реакций, возникающих и идущих с большой скоростью от простого контакта или соприкосновения одного тела к другому, когда нельзя себе представить образования временных промежуточных соединений, в которых принимает участие катализатор. В настоящее время часто отождествляют каталитические реакции с чисто контактными явлениями, и происходит это от того, что строго научного разграничения между контактом и катализом нельзя сделать. Насущные вопросы химии тесно связаны с контактными явлениями, представляющими одну из интереснейших областей нашей науки. Методическому, непрерывному и всестороннему изучению контакта и катализа суждено собрать больше всего тех ценных наблюдений, которые послужат для уяснения и понимания механики химизма. Каталитические реакции и контактные явления давно уже усердно изучаются, и собрано много драгоценных данных, но сущность этих процессов все еще продолжает быть не совсем ясной, и нет пока вполне удовлетворяющего нас объяснения, что собственно нужно разуметь под катализом и как он совершается.

Современные определения катализа мало отличаются от того, как думал ровно сто лет тому назад об этом предмете И. Я. Берцелиус («Gewisse Körper üben durch ihre Berührung mit anderen einen solchen Einfluss auf diese aus, dass eine chemische Wirksamkeit entsteht, Verbindungen zerstört oder neue gebildet, werden, ohne dass der Körper dessen Gegenwart dies veranlasst, den mindesten Anteil daran nimmt. Wir nennen die Ursache dieses Verhaltens die katalytische Kraft»)[102]. Берцелиус не допускает какого-либо химически уловимого влияния катализатора на течение реакций и говорит, что химическое действие возникает от простого соприкосновения одних тел с другими.

Из истории развития учения о катализе на основе экспериментальных данных видно, что большинство исследователей склонялось к допущению образования промежуточных продуктов реакции, в которых лишь временно принимает участие катализатор, остающийся в неизменном состоянии

к концу процесса. Но не во всех каталитических процессах и, в особенности, контактных явлениях можно теоретически допустить возникновение промежуточных форм, в образовании которых участвует катализатор.

В исторической последовательности интересно привести рассуждение Менделеева [1] о причинах катализа и контактных явлений, высказанное им почти пятьдесят лет назад (1886) в статье «О влиянии прикосновения на ход химических превращений», где он говорит: «Представляя уединенную массу тела, мы во всех его состояниях должны признать на поверхности массы иной вид внутреннего движения или иное расположение частей, частиц и атомов, чем внутри массы...». Далее, привожу опять сказанное Менделеевым: «А если на свободной поверхности, ограничивающей тела, движения как частичные, так и атомные должны быть иными, чем внутри массы однородного вещества, то должны быть опять иные внутренние движения тела на месте встречи двух тел в точках их соприкосновения. (Тут произойдут действительные пертурбации, уклонения в движении и притом иного рода, чем на свободной поверхности.) Следует признать, что в обоих прикасающихся телах на точках или поверхности касания движения как частичные, так и атомные должны быть иными, чем в остальной массе тел. Степень и даже срок пертурбаций или изменений движения будут зависеть от индивидуальностей тел касающихся, т. е. носить характер чисто химический. И по самому существу дела явления, совершающиеся на местах прикосновения различных тел, близки к прямым задачам химии, т. е. химическое взаимодействие совершается только при касании или проникновении в условиях, изменяющих движения, свойственные массам уединенных однородных тел. А с другой стороны, необходимо признать, что движения частичные и атомные изменяются, как и состояния физические, под влиянием условий: температуры, давления и электрического напряжения, а следовательно, наступающие через прикосновение постороннего тела изменения внутреннего движения в качественном и количественном отношении могут соответствовать тем изменениям внутреннего движения, которые совершаются от влияния указанных физических условий, например от изменения температуры. Это заставляет сблизить каталитические или контактные влияния с диссоциационными, хотя не позволяет их смешивать между собою. Изменения, происходящие на плоскостях касания, могут понижать температуру реакции не только в акте замещения или соединения, но *в области настоящих разложений, что собственно не было еще вполне ясным до сих пор*» *.

Приведенные мысли Менделеева имеют выдающуюся ценность, и надо их вспомнить на этом съезде. Он развил и выявил то, что сокрыто было в формуле Берцелиуса. Механизм катализа и по представлению Менделеева не требует образования промежуточных продуктов, а зависит *от степени*

* Подчеркнуто мною.— *Н. З.*

напряжения химической системы, которое необходимо для химического акта, и приобретается в контакте с другим телом при обыкновенной или повышенной температуре. Изменения динамического характера молекул в процессе катализа не могут подлежать сомнению и, следовательно, они-то и являются главной причиной начала и хода контактных и каталитических реакций.

Как много общего с тем, что думал Менделеев об этом предмете, в последующих определениях катализа. Так, Штоман [2] говорит: «Katalyse ist eine Bewegungsvergang der Atome in den Molekülen labiler Körper, welcher unter dem Hinzutritt einer von einem anderen Körper ausgesandten Kraft erfolgt und unter Verlust von Energie zur Bildung stabilerer Körper führt» [103].

Несколько позже Оствальд [3] (1901) так определяет роль катализатора: «Ein Katalysator ist jeder Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert» [104].

По Нернсту, каталитические действия состоят в том, что присутствие определенных веществ ускоряет течение реакций, которые термодинамически и без них могли бы совершаться.

Несколько иное, далеко не общепринятое представление о химической природе катализа было высказано в 1906 г. Рашигом [4] в статье «Gedanken über Katalyse» [105], где он говорит, что катализ протекает под внешним влиянием, изменяющим форму молекул, что в свою очередь вызывает изменение химических свойств их. Он так формулирует свою мысль: «Katalyse ist durch äussere Einflusse bewirkte Anderung der Molekularstruktur, welche Änderung der chemischen Eigenschaften zur Folge hat» [106].

Новым взглядом нужно признать именно эту зависимость реакционной способности от формы, принятой молекулой. По мысли своей представление Рашига о катализе генетически связано с тем, что о значении и роли контактных явлений сказано и развито было за 20 лет перед тем, еще в 1886 г., Менделеевым. Во взглядах на катализ Менделеева и Рашига есть много общего: если первый суть дела сводит к изменению под влиянием соприкосновения характера движения молекул и атомов, их составляющих, то второй весьма близок к такому же представлению, так как всякое изменение формы молекулярной системы не сможет не быть связано с новым, иным состоянием напряжения частей, эту систему слагающих. Следовательно, оба автора в разное время высказали почти одни и те же мысли о катализе, но Менделеев раньше и подробнее обобщил свои взгляды о значении и влиянии контакта на ход химических превращений. Все это не обратило на себя должного внимания, а экспериментальные работы, сюда относящиеся, и теоретическое толкование механизма каталитических реакций по преимуществу сводились к возникновению временных промежуточных форм с непременным участием в них катализатора. В последнее время Боденштейн [5], рассматривая механизм образования, под

влиянием платины, воды из смеси водорода с кислородом, пришел к выводу, что в данном случае играет роль только поверхность металла. Адсорбированный платиной водород находится в ней не в виде гидрида или в диссоциированном состоянии, но в виде деформированных молекул водорода. Контактное тело, деформируя водородные молекулы, подготовляет их к реакции с кислородом. Эта деформация происходит в условиях развития поверхностью платины силового поля, влияющего на адсорбцию и тесно связанную с ней деформацию частиц. Такое объяснение чрезвычайно близко ко всему тому, что сказано было в свое время Менделеевым, если не исключительно в адсорбции видеть главный момент, подготовляющий тела к взаимодействию между собою. Для этого достаточно одного прикосновения с активной поверхностью контактного вещества, как думал Менделеев. Из русских химиков контактные явления исследовались еще в 1884 г. Д. П. Коноваловым, который показал, что многие тела при *определенном состоянии их поверхности* действуют контактно; так, например, порошок кремнезема вызывает разложение некоторых сложных эфиров совершенно так же, как и платина.

В процессах гетерогенного катализа влияние прикосновения вызывает те изменения в движении и расположении атомов в частицах, которые подготовляют их к химическому акту.

Все представления последнего времени о механизме катализа сводятся к деятельному состоянию поверхности катализатора, к существованию на ней особых мест или активных центров (Тэйлор). Особое кристалло-физическое состояние кристаллической решетки катализатора также может быть причиной того, что гидрогенизационный и дегидрогенизационный катализ для определенного строения молекул легко совершается (Баландин).

На основании экспериментальных исследований по гидрогенизационному, дегидрогенизационному и необратимому катализу у меня постепенно слагалось представление, что в каталитических реакциях суть дела заключается не в образовании промежуточных временных форм. Последние не представляют conditio sine qua non [107] для осуществления катализа. Эти сомнения мои поддержаны были приведенными выше рассуждениями Менделеева о влиянии контакта на ход химических превращений. И чем больше приходилось работать в области катализа, идущего под влиянием металлов, тем более крепла мысль, что не промежуточные формы гидридов этих металлов играют здесь важную роль, а та или иная степень дисперсности приготовленного катализатора. Поверхностная энергия его, вызывая изменения в молекулярных и атомных движениях соприкасающихся с ним молекул, деформируя последние, понижает температуру реакции их, ускоряет достижения равновесия системою.

Оствальд говорит: «Катализатор есть каждое тело, которое изменяет скорость реакции, не входя в состав конечного продукта этой реакции».

Это определение отвечало бы действительности, если бы катализатор, вступая или не вступая в образование промежуточных форм, не оказывал бы и разрушающего действия на катализируемую материю. Но последнего явления нельзя отрицать, ибо становится теперь ясным, насколько велико влияние прикосновения на ход химического процесса среди органических соединений, если часть материи при этом разрушается. Менделеев указывает на изменения динамического характера молекул при контакте. Однако динамика молекул тесно связана с их формою. Катализатор непрерывно участвует в реакции, изменяя и направляя активной поверхностью своей, в определенных термодинамических условиях, характер движения, а следовательно, и форму молекул в сторону ускорения взаимодействия между ними. Но, совершая эту работу, катализатор часть молекул разрушает до конца, погребая себя под их обломками.

При более высокой температуре (выше 250°), в зависимости от химической природы катализатора, поверхностная энергия его становится настолько велика, что разрушение частиц, пришедших с нею в соприкосновение, начинает преобладать над теоретически ожидаемым нормальным течением реакции, это имеет место, например, когда никель, а не платина и палладий, является контактным телом при катализе; и тот катализатор становится наиболее приемлемым, который, ускоряя процесс в определенном направлении, в этой работе своей не повышает динамического состояния частиц до того предела, когда наступает глубокий и полный их распад.

От познания сущности катализа в его целом и разнообразном проявлении мы еще далеки и делаем о нем только более или менее приемлемые научные догадки. Часто можно слышать и читать, как мало понятна специфическая роль катализатора. Она проявляет себя с особенной отчетливостью в области углеродистых соединений, где мы можем уже говорить об избирательном катализе.

Определенные взаимоотношения катализатора с формою молекул и их, следовательно, динамическим состоянием, изменяющимся под влиянием контакта и температуры, не подлежат сомнению, а потому от развития учения о законах контактных превращений нужно ждать разрешения основных принципов химической микромеханики. Мне думается, что развитие этого учения даст еще много ценного материала для химической статики и динамики. Эта точка зрения руководит мною во всех работах наших по катализу. Многочисленные наблюдения, сделанные за большой промежуток времени по изучению катализа, склоняют меня к тому объяснению каталитических реакций, к которому так давно, просто и так оригинально подошел Менделеев. Я не могу стать на точку зрения образования временных промежуточных форм *в механизме контактных превращений* не только в таких простых случаях, как контактное образование из гремучей смеси воды, но и в сложных процессах среди углеродистых веществ. Контакт и катализатор обусловливают реакцию не только своим

присутствием, но представляют активно действующее начало в процессе: поверхностная энергия контакта глубоко изменяет химическую природу приходящих в соприкосновение с ним тел.

Позволю себе привести несколько примеров из *области чисто контактных превращений,* наблюдавшихся впервые мною и моими сотрудниками.

I. Явления необратимого катализа

Так названо было мною перераспределение под влиянием платины или палладия водородных атомов между молекулами не сполна гидрированных шестичленных циклов. Приведу примеры, характеризующие такой катализ:

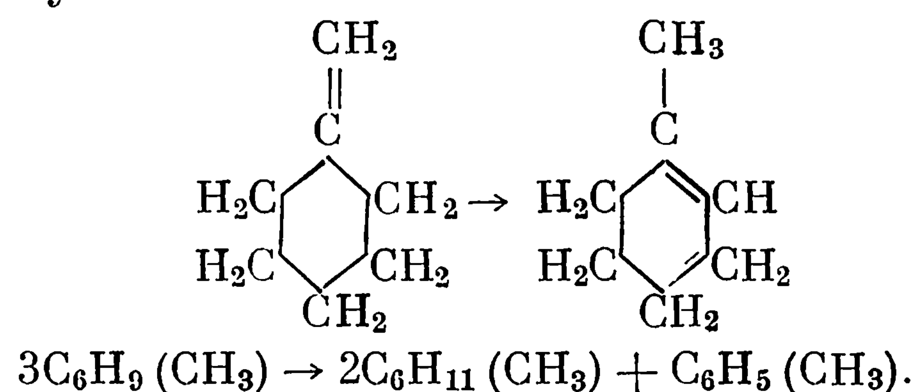
1. Циклогексен в паровой фазе (80—100°) при соприкосновении с платиной или палладием, не выделяя наружу водорода, *нацело и быстро* превращается в циклогексан и бензол:



$$3C_6H_{10} \rightarrow 2C_6H_{12} + C_6H_6.$$

Этот процесс совершается и при обыкновенной температуре, но только медленнее протекает. Он потому необратим, что нет катализатора, который из смеси бензола с гексаметиленом возродил бы циклогексен.

2. Весьма характерно для необратимого катализа, что он имеет место и в том случае, когда двойная связь находится вне цикла: так метиленциклогексан претерпевает превратительную изомеризацию в метициклогексен с передвижением непредельной связи внутрь ядра и затем уже в нормальном порядке идет дальнейшее контактное превращение его в метилциклогексан и толуол:



$$3C_6H_9(CH_3) \rightarrow 2C_6H_{11}(CH_3) + C_6H_5(CH_3).$$

3. Чрезвычайно интересное отношение к контакту наблюдали мы для циклогексадиена [6]. Оба изомера 1,3- и 1,4- в контакте с платиной или палладием моментально, подробно взрыву гремучей смеси, превращаются в циклогексен и бензол:



$$2C_6H_8 \rightarrow C_6H_{10} + C_6H_6.$$

Тепловой эффект около 7700 *кал* на молекулу. Дальнейшее превращение циклогексена в циклогексан и бензол совершается уже с меньшей скоростью.

Циклогексадиен (C_6H_8) в отличие от бензола (C_6H_6) представляет

напряженное неустойчивое состояние молекулы, которое может быть, как мы видим, нарушено простым соприкосновением с активной поверхностью металла. У меня в течение 20 лет хранился препарат циклогексадиена в запаянной трубке, который и сохранил все первоначальные свои константы, так что нельзя было сделать заключения, что за это сравнительно долгое время хотя бы небольшая часть циклогексадиена самопроизвольно претерпела необратимый катализ.

II. Явления контактной изомеризации

1. При необратимом катализе, как выше сказано, нам приходилось наблюдать передвижение двойной связи в результате изомеризации, предшествующей катализу. Остановлюсь на простых примерах изомеризации под влиянием контакта. Так, непредельный углеводород 2,6-диметилоктен-7 действием палладия нацело был превращен нами в 2,6-диметилоктен-6 [7]. Такое перемещение двойной связи в углеводороде под влиянием контакта с металлом без применения тех или иным реагентов представляет пример чисто контактного явления [2].

2. Диметиловый эфир малеиновой кислоты был нацело превращен Р. Я. Левиной при контакте паров его с палладием в эфир фумаровой кислоты.

3. Металлические контакты способны проводить и тот вид изомеризации, где реагирующими и получающимися веществами являются *цис*- и *транс*-изомеры; при гидрогенизации *о*-ксилола в присутствии осмия получается *цис*-1,2-диметилциклогексан, а при гидрогенизации под влиянием никеля — *транс*-1,2-диметилциклогексан; причем еще доказано было нами [8], что *цис*-диметилциклогексан в контакте с никелем превращается в *транс*-форму.

III. Явления более глубоких превращений под влиянием контакта

1. Недавно [9] мы показали, что циклопентан (C_6H_{10}), самая прочная циклическая система, в которой напряжение и отклонение валентности, согласно теории Байера, сведено почти к нулю, претерпевает разрыв кольца под влиянием платины при 300° в присутствии водорода, превращаясь количественно в парафиновый углеводород, обладающий всеми физическими константами, свойственными нормальному пентану (C_5H_{12}). Таким образом, циклопентановое кольцо ведет себя в этих условиях как непредельное соединение.

В отсутствие контакта с платиной циклопентан, как раньше мы это доказали, нисколько не изменяется в атмосфере водорода, он пассивно ведет себя и в том случае, когда имеется контакт только с платиной и отсутствует водород.

Позволю себе обратить внимание, насколько химически разно ведут себя столь близкие по строению и столь прочные системы, как циклопентан и циклогексан. Если первый в приведенных выше условиях гидрируется с расщеплением кольца до предела, то второй претерпевает полную дегидрогенизацию, превращаясь в бензол. Отмеченная нами в высокой степени характерная, циклопентану свойственная особенность заставила нас обратить внимание и на отношение к платине в присутствии водорода как гомологов циклопентана, так и конденсированных циклов, в состав которых входит кольцо циклопентана.

2. Метилциклопентан (C_6H_{12}) в результате контакта с платиной и водородом при 300° привел нас к изогексану (C_6H_{14}), т. е. к углеводороду с открытой цепью углеродных атомов.

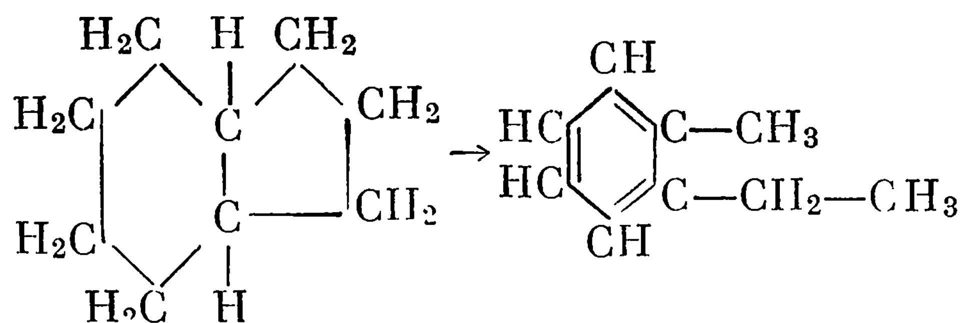
3. Этилциклопентан (C_7H_{14}) в этих же условиях воздействия платины и водорода присоединил два атома водорода и перешел в изогептан.

4. Пропилциклопентан, обработанный таким же образом, дал изооктан.

Таким образом, гомологи циклопентана ведут себя так же, как и циклопентан, причем контактное гидрирование с разрывом кольца происходит тем легче, чем более тяжелый радикал входит в их состав. Для пропилциклопентана, например, достаточно однократного проведения над платиной при 300° в присутствии водорода, чтобы превратить его в отвечающий ему парафиновый углеводород изостроения.

5. Возьмем теперь более сложные углеводороды: фенилциклопентан $C_6H_5 — C_5H_9$ и циклогексилциклопентан $C_6H_{11} — C_5H_9$. Оба они при контакте с платиной и водородом при 300° дают один и тот же катализат, состоящий из смеси изомерных амилбензолов, причем первый присоединяет по расколовшемуся циклопентановому кольцу два атома водорода, а второй подвергается в то же время дегидрированию, выделяя шесть атомов водорода из циклогексильного радикала. Итак, два полиметиленовых цикла, соединенные в одну молекулу и весьма близкие по строению и прочности своих ядер, не одинаково ведут себя при контакте с платиной.

6. Возьмем теперь конденсированную систему углеводорода, в состав которой входят те же два цикла, это инденоктагидрид или бицикло-[0,3,4]-нонан (C_9H_{16}). В контакте с платиной, как выяснилось в опыте, проведенном М. Б. Туровой, в присутствии водорода инденоктагидрид превращается в метилэтилбензол, откуда следует, что циклопентановое кольцо конденсированной системы и в этом случае, раскалываясь, присоединяет водород, а циклогексановое кольцо подвергается полной дегидрогенизации



Приведенные опытные данные не оставляют сомнений в том, насколько сильное и различное по существу влияние оказывает соприкосновение с определенной решеткой металлической поверхности на поведение двух полиметиленовых циклов, которые так близки по своему строению и так разны по своему отношению к контактному процессу.

IV. О своеобразном превращении циклогексана под влиянием контакта

Желая ближе выяснить в совместной работе с Н. И. Шуйкиным поведение циклогексана при контакте с никелем, отложенным на гидрате окиси алюминия, мы натолкнулись на явления, которые не лишены теоретического интереса.

Сабатье и Сандерен, подвергая циклогексан действию никеля в атмосфере водорода при 280°, заметили, что одновременно с дегидрогенизацией идет и полный распад циклогексана до метана.

Если проводить циклогексан при температуре от 300 до 350° над никелем, отложенным на гидрате окиси алюминия, в токе водорода, то наряду с дегидрированием его до бензола и распадом до метана наблюдается образование в значительном количестве углеводородов, кипящих гораздо выше бензола. Так, фракция 105—110° по остальным константам своим оказалась весьма близкой к толуолу, и при исчерпывающем бромировании (в присутствии бромистого алюминия) дала пентабромтолуол с т. пл. 283°. Фракция 130—140° оказалась состоящей из смеси ксилола (главным образом) и диметилциклогексана. Бромирование ее привело к тетрабром-*п*-ксилолу с т. пл. 256°. Газообразные продукты реакции состояли только из метана и водорода.

Полученные нами данные не оставляют сомнения в том, что циклогексан в указанных условиях претерпевает не только распад до метана, но и усложняет свою частицу синтетическим процессом. Механизм образования из циклогексана толуола, ксилола и диметилциклогексана мы представляем себе участием *свободных метиленовых радикалов,* на которые в первую очередь и распадается гексаметилен в контакте с нашим катализатором. Эти радикалы и метилируют происшедший в результате дегидрогенизации бензол до метил- и диметилбензола, а уцелевшие еще до дегидрогенизации молекулы циклогексана — до метил- и диметилциклогексана.

Если при действии очень высокой температуры 900—950° в сильно разреженном пространстве на предельные парафиновые углеводороды можно наблюдать, как ныне известно, появление свободных радикалов (метила и этила), то подобные же радикалы, как в нашем случае (метиленовые), могут, очевидно, возникать под влиянием определенного контакта и при более низких температурах при распаде циклических полиметиленовых соединений.

Я не вижу никаких оснований принимать во всех описанных случаях образование каких-либо промежуточных временных соединений между реагирующими веществами и контактным телом и считаю, что одного соприкосновения, как думал Менделеев, достаточно, чтобы вызвать ту динамическую напряженность частиц, которая в зависимости от строения их в одном случае ломает, уменьшая валентные связи между углеродными атомами, пентаметиленовый цикл, а в другом — дегидрирует гексаметилен до предела, т. е. до бензола.

Только гексаметиленовое циклически построенное ядро способно к дегидрогенизационному процессу, только в нем уже и при температуре в 150° напряженность атомов водорода достигает того состояния, когда в контакте с платиной или палладием начинается выделение водорода.

Распад гексаметилена на водород и бензол можно рассматривать как диссоциацию при значительно пониженной температуре под влиянием контакта. Вне контакта с металлами стойкость гексаметилена настолько велика, что даже при температуре 550° он не подвергается дегидрогенизации.

В высшей степени загадочным является тот факт, что только углеводороды и их производные, основу строения которых составляет шестичленное ядро, так легко до предела теряют атомы водорода.

Процессы синтеза и распада в явлениях природы совершаются по одним и тем же законам, и мне думается, что шестичленное циклическое ядро гексаметилена, рассеивающее почти самопроизвольно термодинамически — так должно быть — в пространство водородные атомы, уподобляется теоретически возможному, также циклическому, строению тех неделимых, которые составляют основное ядро радиоактивных элементов.

Из циклических ядер углеродистых веществ определенного строения рассеиваются так легко контактным процессом водородные атомы. Возможно, что подобно такому механизму массы гелия скопляются в космическом пространстве самопроизвольным лучистым распадом активных минеральных масс земной коры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев. ЖРХО, 18, 8, 1886.
2. F. Stohmann. Z. Biologie, **31**, 364, 1894.
3. W. Ostwald. Z. Elektrochem., **7**, 995, 1901.
4. F. Raschig. Z. f. angew. Chem., **19**, 1748, 2083, 1906.
5. M. Bodenstein. Lieb. Ann., **440**, 177, 1924.
6. Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов. Ber., **66**, 1420, 1933 [108].
7. Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина. Ber., **62**, 1861, 1929 [109].
8. Н. Д. Зелинский, Е. И. Марголис. Ber., **65**, 1613, 1932; ЖОХ, **2**, 755, 1932 [110].
9. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. Ber., **66**, 1419, 1933; ЖОХ, **4**, 168, 1934 [111].

КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ, ИЗМЕНЯЮЩИЕ ХИМИЧЕСКУЮ ПРИРОДУ УГЛЕВОДОРОДОВ [112]

Н. Д. Зелинский. «Избранные труды», т. II. М.—Л., 1941, стр. 24—44

Настоящая сессия посвящена органической химии. Это нужно было сделать, чтобы поставить на обсуждение те вопросы химии углеродистых соединений, которые требуют теоретического и экспериментального разрешения для внедрения новейших достижений науки в химическую промышленность.

С первых же годов революции мы в лаборатории МГУ принялись за работу, которая была нужна для советского хозяйства и создавшегося нового государства. Наша работа была полезна, но мало заметна. Однако и в научной работе, не бьющей прямо в глаза, все же можно делать полезное дело для социалистического строительства.

Позвольте обратить ваше внимание на исследования, которые в течение ряда лет велись и ведутся мною, моими учениками и сотрудниками. В исторической и логической последовательности мне хотелось бы представить в кратком обзоре то, что впервые заинтересовало меня, а затем и всех моих сотрудников, и чего мы достигли в этом отношении в дружной работе того химического коллектива, который представляет собой определенную химическую школу. Работы наши являются вполне оригинальными и самостоятельными, примыкающими к теоретическим исследованиям в области дегидрогенизационного катализа.

Предмет моего доклада — контактные явления, изменяющие химическую природу углеводородов.

Каталитические реакции представляют собой лишь частный случай контактных процессов, имеющих общее значение. Контакт наблюдается в каждом каталитическом процессе, но в целом ряде случаев результат реакции не может быть истолкован образованием временных промежуточных соединений, в состав которых обязательно входил катализатор. Гидрогенизационный, дегидрогенизационный и необратимый катализ шестичленных кольчатых систем должен быть рассматриваем главным образом с точки зрения влияния соприкосновения на ход химических превращений. Механизм катализа, по представлению Д. И. Менделеева [1], не требует образования промежуточных продуктов, а зависит от степени напряжения химической системы, какая необходима для химического акта и приобретается в контакте с другим телом при обыкновенной или несколько повышенной температуре. Изменения динамических свойств молекул и их формы в процессе катализа не могут подлежать сомнению и, следовательно, они-то и являются главной причиной возникновения и течения каталитических реакций.

Всякое изменение формы молекулярной системы не может не быть связано с новым состоянием и напряжением частей, эту систему слагающих. Деформация молекул происходит под действием развиваемого активной поверхностью катализатора силового поля, влияющего на конфигурацию частиц и подготовляющего эти частицы к взаимодействию между собой. Это влияние настолько велико и деформация может быть выражена так сильно, что за пределами сравнительно невысоких температур уже наступает перенапряжение молекул, ведущее к их распаду. Таким образом, поверхностная энергия контакта глубоко изменяет химическую природу приходящих в соприкосновение с катализатором молекул и даже разрушает их.

На основании экспериментальных исследований в области катализа у меня постепенно слагалось представление, что во многих каталитических реакциях суть дела заключается вовсе не в образовании промежуточных временных форм, которые представляли бы *conditio sine qua non* для осуществления катализа. И чем больше приходилось работать в области катализа, идущего под влиянием металлов и их окисей, тем более крепла мысль, что не промежуточные формы гидридов этих металлов играют здесь решающую роль, а та или иная степень дисперсности катализатора и поверхностная энергия его, изменяющая динамический характер и форму молекул в сторону ускорения взаимодействия между ними.

При высокой температуре (выше 250°) поверхностная энергия металлического катализатора обычно настолько велика, что разрушение частиц, пришедших с ним в соприкосновение, начинает преобладать над теоретически ожидаемым нормальным течением реакции; это имеет место, например, когда никель (а не платина или палладий) является контактным телом при катализе. Наиболее приемлемым является тот катализатор, который, ускоряя процесс в определенном направлении, в то же время не повышает динамического состояния частиц до того предела, когда наступает глубокий и полный их распад. От познания сущности катализа в его целом и в его разнообразных проявлениях мы еще довольно далеки, и специфическая роль катализатора мало понятна. Она проявляет себя, однако, с особенной отчетливостью в области органических соединений, где мы можем с полным правом говорить об избирательном катализе. То, что происходит под влиянием контакта среди углеводородов определенного строения, весьма сходно с энзиматическими биохимическими процессами, специфический характер которых ясно выражен.

Контактные реакции, изменяющие химическую природу углеводородов, бывают наиболее ясно выражены, как показали наши исследования, когда в гетерогенном катализе шестичленных кольчатых систем катализаторами являются платина, палладий или очень близкие к ним по своему действию иридий, родий и осмий. Никель и рутений [2] менее пригодны для нашей цели, так как при более высокой температуре (выше 250°)

поверхностная энергия их действует разрушающим образом на частицы, пришедшие с ними в соприкосновение. Наши работы были первыми, которые ясно установили, что это неприятное свойство никеля как катализатора можно в значительной степени устранить, если отложить никель на окиси алюминия [3]; тогда уровень поверхностной энергии его снижается, и контактирование органических молекул с ним не сопровождается глубоким разрушением их. Наш никелевый катализатор в таком виде по действию своему приближается к платине и палладию. Энергия активации при этом катализаторе равна 12 300 *кал/моль*. Нами было выяснено, что энергия активации и температурный коэффициент скорости реакции зависят не от природы катализируемого вещества, а только от природы примененного катализатора [4].

Такой никелевый катализатор в течение ряда лет завоевал себе признание и широко применяется для гидро- и дегидрогенизационного катализа. Окись алюминия, по-видимому, разъединяет и охраняет активные центры на поверхности никелевого катализатора, закономерно связывая их между собой, благодаря чему он долгое время сохраняет свою активность, в чем и заключается его преимущество перед катализатором Сабатье [5]. Этот ученый сравнивает свой катализатор (никель, восстановленный из гидрата закиси при 250°) с горячей, норовистой лошадью; ею трудно управлять, она скоро устает и не способна на долгую работу («On pourrait le comparer à un cheval fougueux, delicat, difficile à maîtricer et incapable de fournir un long travail»).

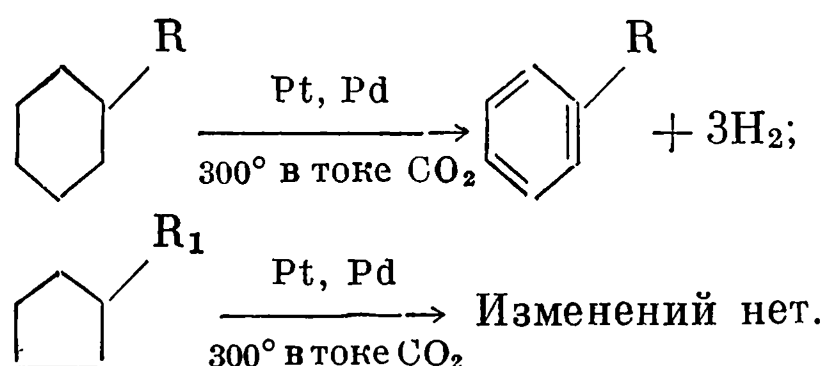
Включив никель в окись алюминия, мы охладили горячность этой лошади, наложив на нее своеобразную узду: она стала более работоспособной и полезной для проводимых нами опытов. В наших работах мы пользовались платиной, палладием и никелем, включенными в окись алюминия.

Излагаемым здесь исследованиям было положено начало тогда, когда мною было установлено, что только шестичленная циклическая система гексаметилена и его производных подвергается дегидрогенизационному катализу при невысокой температуре, превращаясь в ароматические углеводороды. Циклические же системы с 4, 5 и 7 атомами углерода дегидрогенизационного катализа не претерпевают [6]. Только гексаметиленовое циклическое ядро способно к дегидрогенизационному процессу; только в нем напряженность водородных атомов достигает того состояния, когда в контакте с платиной или с палладием уже при 170° начинается выделение водорода [7]. Распад гексаметилена на водород и бензол можно рассматривать как диссоциацию при значительно пониженной температуре под влиянием контакта. Вне влияния указанных выше металлов стойкость гексаметилена настолько велика, что даже при 550—600° он не подвергается дегидрогенизации. Является в высшей степени загадочным, что только углеводороды, основу строения которых составляет шестичленное ядро, так легко теряют атомы водорода.

1. Избирательный катализ

Представим себе систему, состоящую из эквимолекулярной смеси двух изомерных углеводородов — циклогексана и метилциклопентана. Подвергая их дегидрогенизационному катализу, мы убеждаемся, что циклогексан без остатка превращается в бензол, а метилциклопентан остается совершенно неизмененным. Это и есть избирательный катализ, впервые мною наблюдавшийся, вошедший как новый надежный метод в решение вопроса о химической природе циклических углеводородов природной нефти.

Избирательный катализ в общей схеме может быть выражен следующим образом:



Мы видим на этой схеме, что замещенный циклогексан в каталитическом процессе теряет до конца шесть атомов водорода, превращаясь в ароматический углеводород. Замещенный же изомер его — циклопентановый углеводород — стойко ведет себя в контакте с платиной или палладием и водорода совершенно не выделяет. Не надо забывать, что такой же стойкостью по отношению к дегидрогенизационному катализу отличаются и углеводороды, циклическая система которых состоит из 4 или 7 атомов углерода. Опыт, таким образом, выявляет характернейшую особенность циклических шестичленных ядер, показывая, что только они способны к полной дегидрогенизации. Отсюда следует, что от углеводородов, представляющих собой смесь различных циклических систем, методом контактной дегидрогенизации можно целиком отделить циклогексан и его производные, обратив их в бензол и его гомологи.

2. Явления необратимого катализа

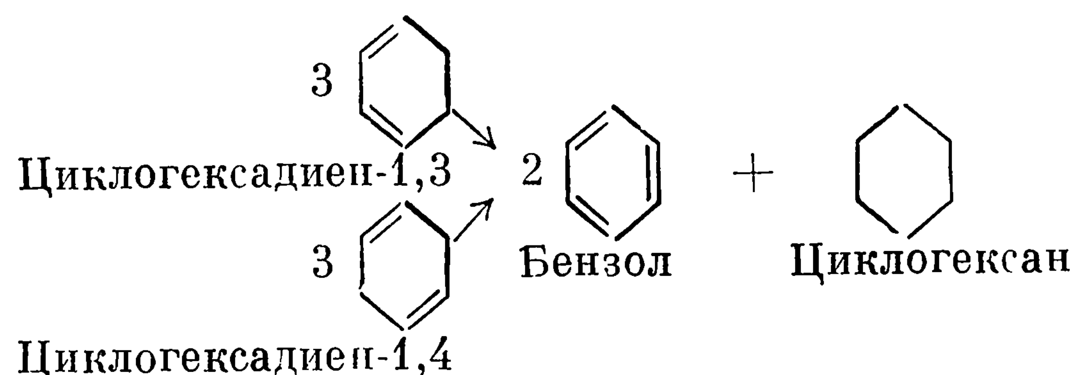
Изучая отношение циклогексена к контакту с платиной или палладием, мы установили [8] перераспределение водородных атомов между молекулами не сполна гидрированных шестичленных циклов. Приведу примеры, характеризующие такой катализ.

Циклогексен в паровой фазе (80—100°) при соприкосновении с платиной, не выделяя водорода, нацело и быстро превращается в циклогексан и бензол. Этот процесс совершается и при обыкновенной температуре, но протекает медленно. Он был назван мною необратимым катализом по-

тому, что нет катализатора, который превращал бы эквимолекулярную смесь бензола с циклогексаном в циклогексен:



Очень интересное отношение к контакту мы наблюдали для циклогексадиена [9]. Оба изомера (1,3- и 1,4-) в контакте с платиной или палладием моментально, подобно взрыву, превращаются в циклогексен и бензол. Тепловой эффект этого превращения около 7700 *кал/моль*. Дальнейшее превращение циклогексена в циклогексан и бензол совершается уже с меньшей скоростью:



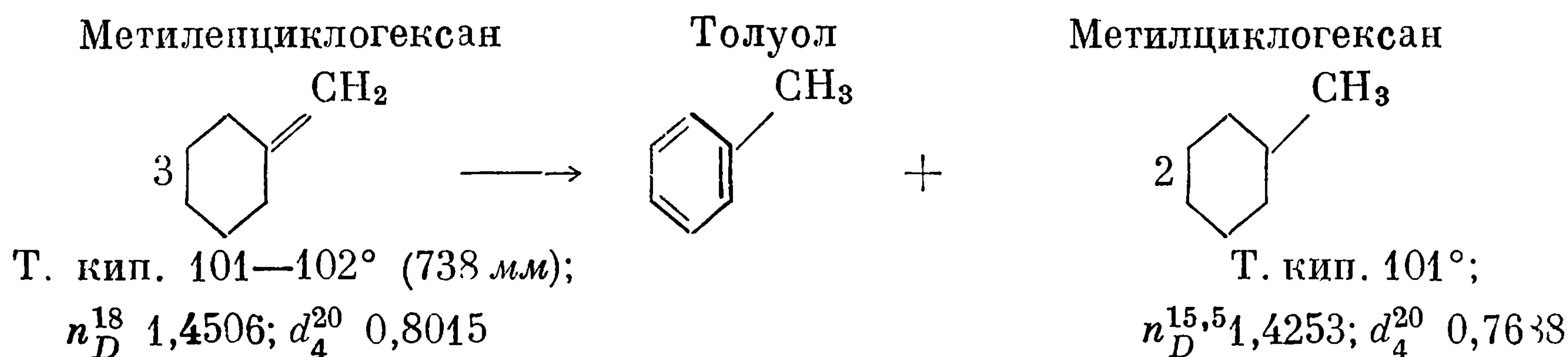
Циклогексадиен (C_6H_8) в отличие от бензола (C_6H_6) представляет собой напряженное лабильное состояние молекулы, которое, как мы видели, может быть нарушено простым соприкосновением с указанными металлами. У меня в течение многих лет (более 20) хранился препарат циклогексадиена в запаянной трубке, который сохранил все первоначальные свойственные ему физические константы, так что нельзя было допустить, что за сравнительно продолжительное время хотя бы небольшая часть циклогексадиена самопроизвольно претерпела необратимый катализ.

Необратимый катализ углеводородов с семициклической двойной связью

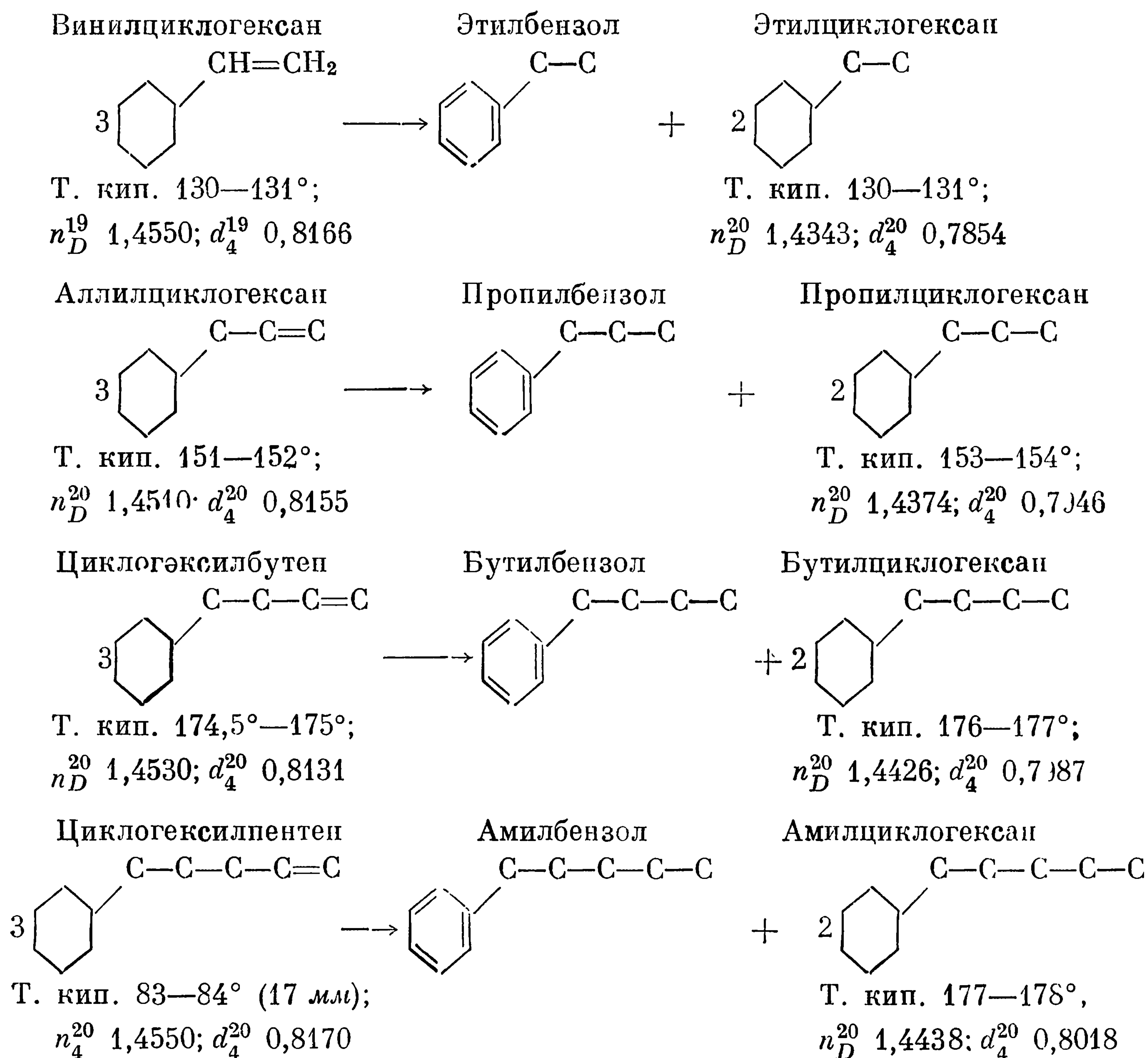
Метиленциклогексан также легко и быстро претерпевает в указанных выше условиях необратимый катализ. Механизм этой реакции теоретически следует представлять так: в первый момент соприкосновения этого углеводорода с платиной происходит изомеризация его в метилциклогексен путем перемещения семициклической двойной связи внутрь ядра. Образовавшийся метилциклогексен далее подвергается необратимому катализу, превращаясь в толуол и метилциклогексан. Как увидим далее, и более сложные производные циклогексана (с боковыми цепями), в которых имеются одна или две двойные связи, ведут себя совершенно так же,

передвигая под влиянием контакта эти связи в ядро, причем боковые цепи из непредельного состояния переходят, за счет водорода ядра, в цепи насыщенного характера.

Семициклическая двойная связь [10]:

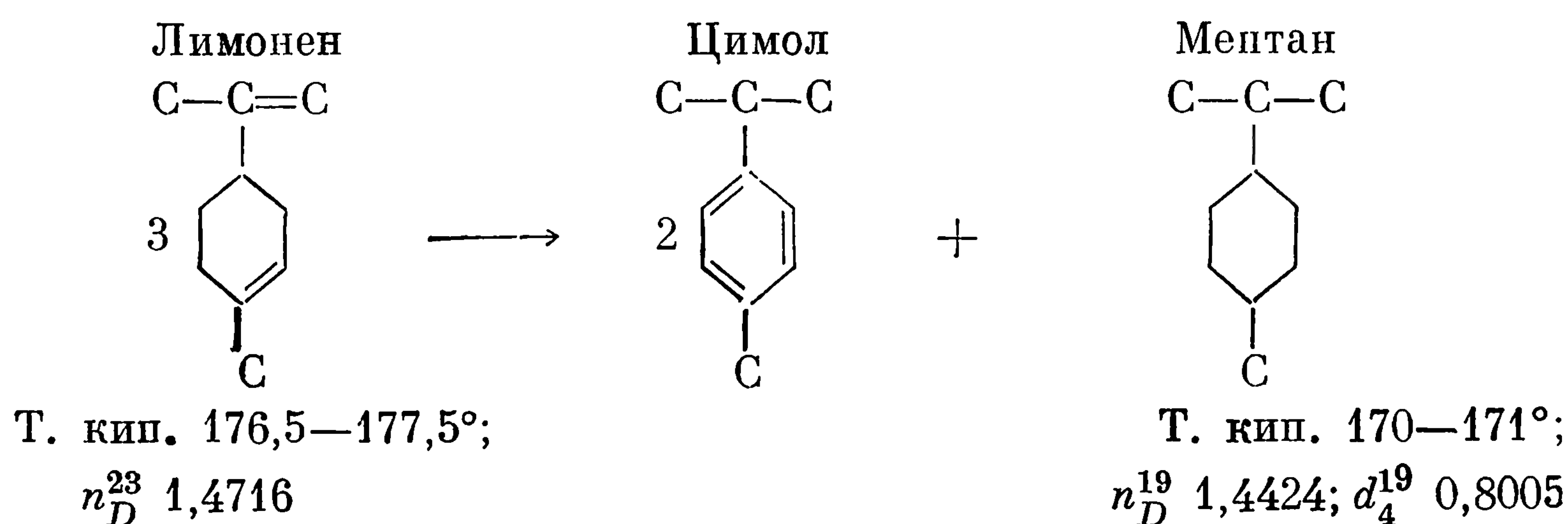


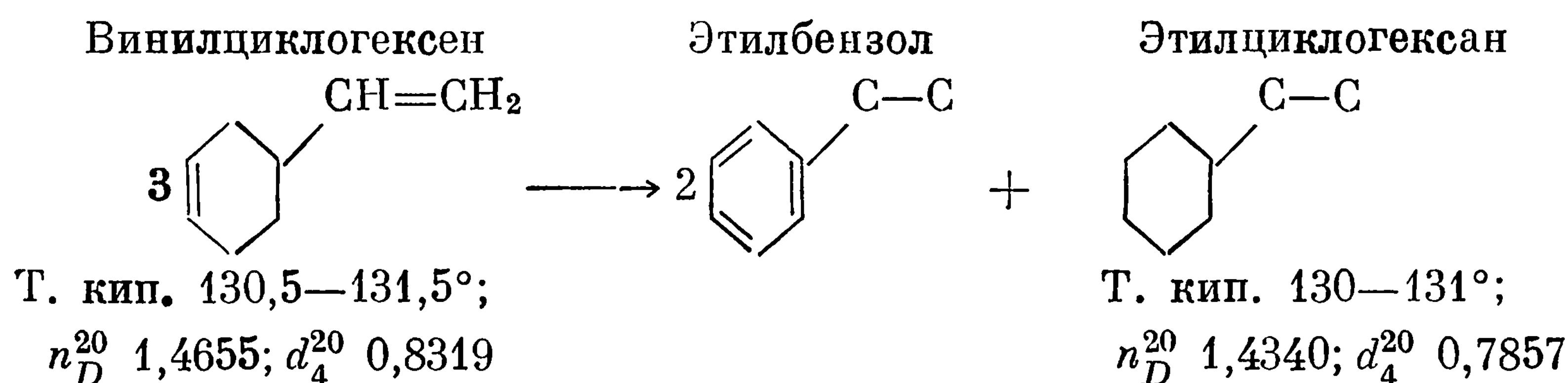
Двойная связь в боковой цепи [11]:



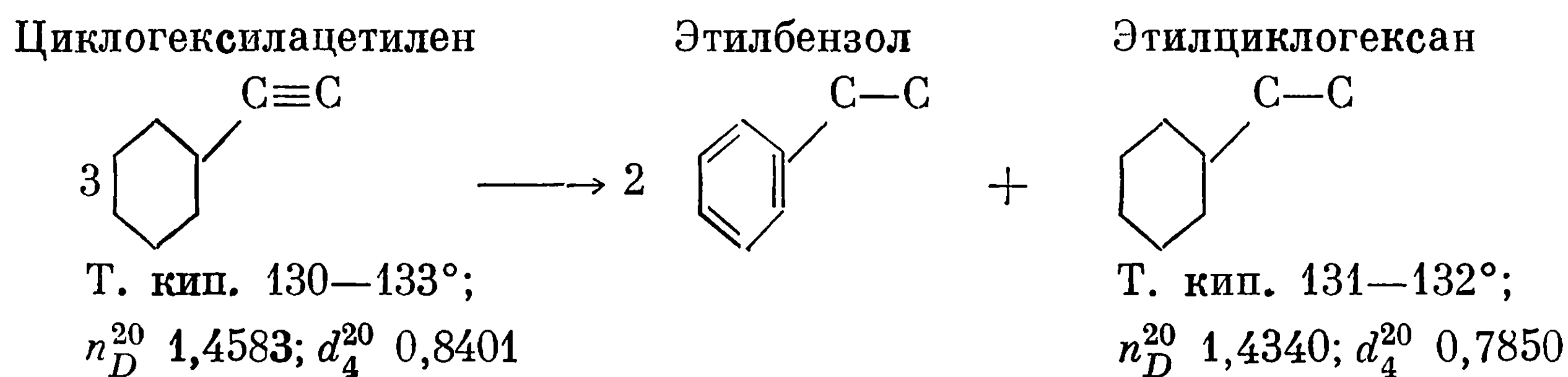
Две двойные связи, из которых одна в боковой цепи [12]:





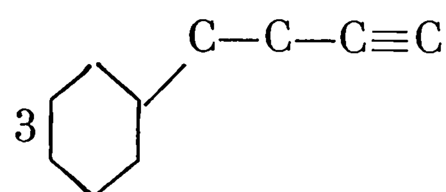


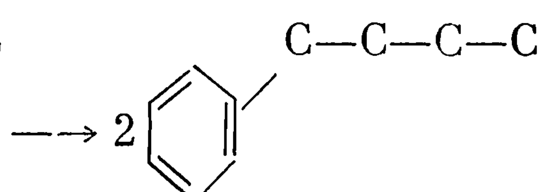
Тройная связь в боковой цепи [13]:

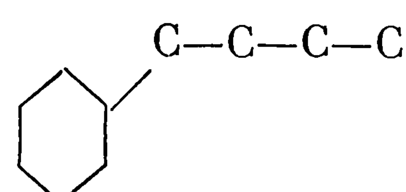




Циклогексилбутин | Бутилбензол | Бутилциклогексан







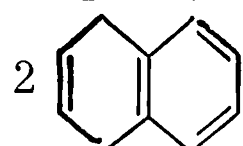
Т. кип. 61—62° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4614; d_4^{20} 0,8462

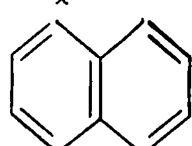
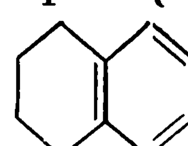
Т. кип. 177—178°; n_D^{20} 1,4110; d_4^{20} 0,7980

Бициклические конденсированные углеводороды [14]

Продолжение исследований в этом направлении требовало поставить опыты и с конденсированными бициклическими углеводородами непредельного характера. Для решения вопроса о том, какие из них, в зависимости от строения, при контакте с платиной или палладием, при температуре не выше 200° претерпевают необратимый катализ, нами были взяты дигидронафталин и октагидронафталин. Оба они были легко превращены соответственно в нафталин и тетрагидронафталин и в нафталин и декагидронафталин. Дигидронафталин под влиянием контакта уже при обыкновенной температуре, но медленно подвергается необратимому катализу.

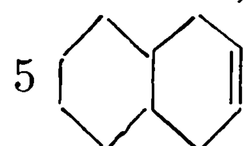
Дигидронафталин | Нафталин | Тетрагидронафталин

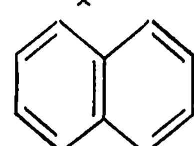
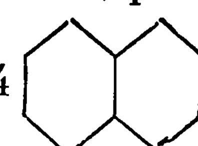


⟶

+


Т. кип. 211—212° | Т. кип. 205—206°

Октагидронафталин | Нафталин | Декагидронафталин



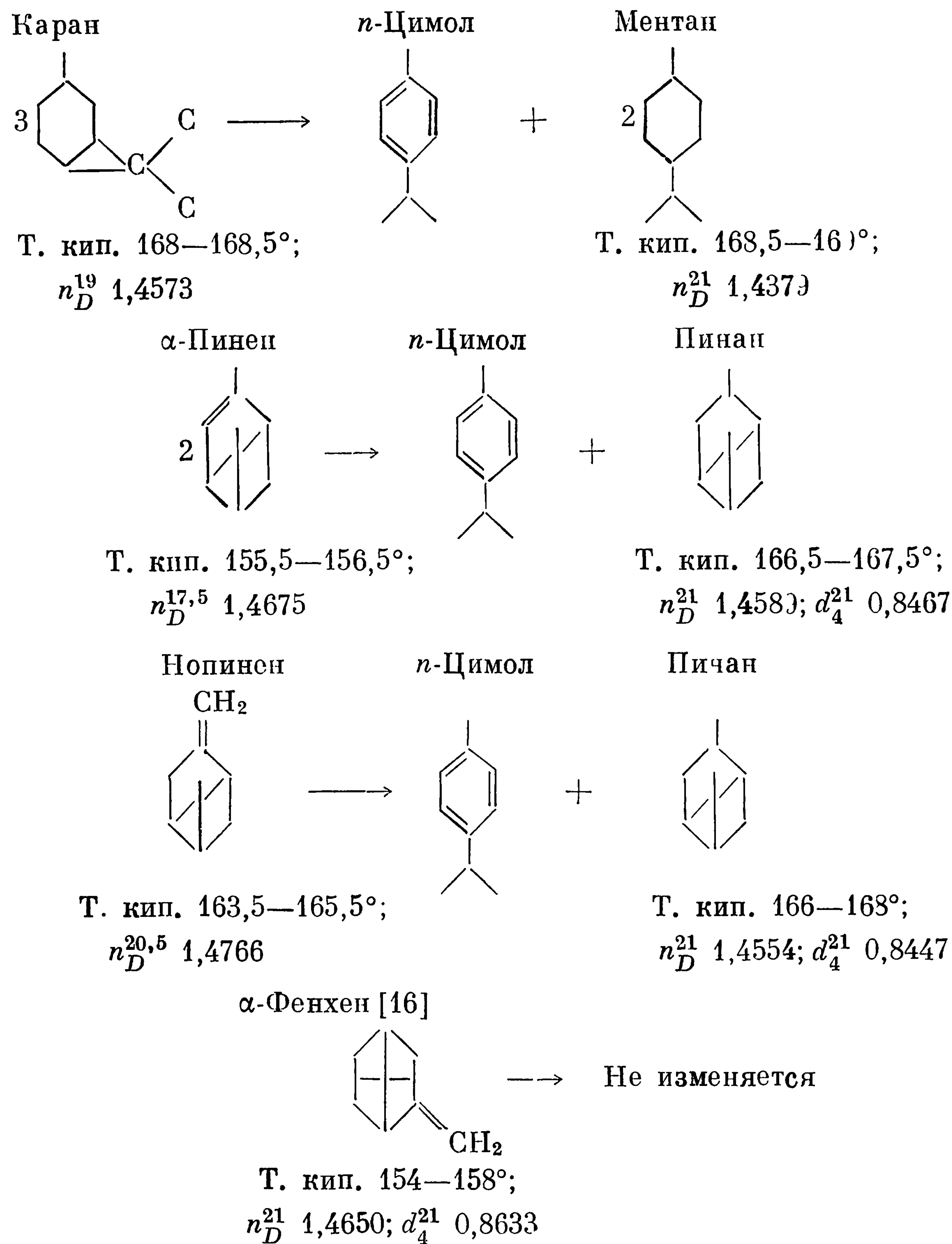
⟶

+


Т. кип. 187—189°; n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 0,8969

Т. кип. 184—185°, n_D^{20} 1,4702; d_4^{20} 0,8715

Бициклические углеводороды с мостом [15]

Были подвергнуты исследованию: каран, пинен, нопинен и α-фенхен. Первые три углеводорода, имеющие в системе триметиленовое и тетраметиленовое кольца, легко подвергаются (при температуре не выше 200°) необратимому катализу, причем каран превращается в *п*-цимол и ментан, а пинен и нопинен в *п*-цимол и пинан. Что же касается α-фенхена, то он нисколько не изменяется в контакте с платиной или палладием, что несомненно зависит от присутствия в этой бициклической системе пентаметиленового кольца, которое более прочно связано и разрыва, как в предыдущих случаях, не претерпевает. Отсюда вывод: бициклические углеводороды, в строение которых входят мосты, образующие триметиленовое и тетраметиленовое кольца, являются менее стабильными формами, чем те из них, в которых мост образует кольцо пентаметиленовое:

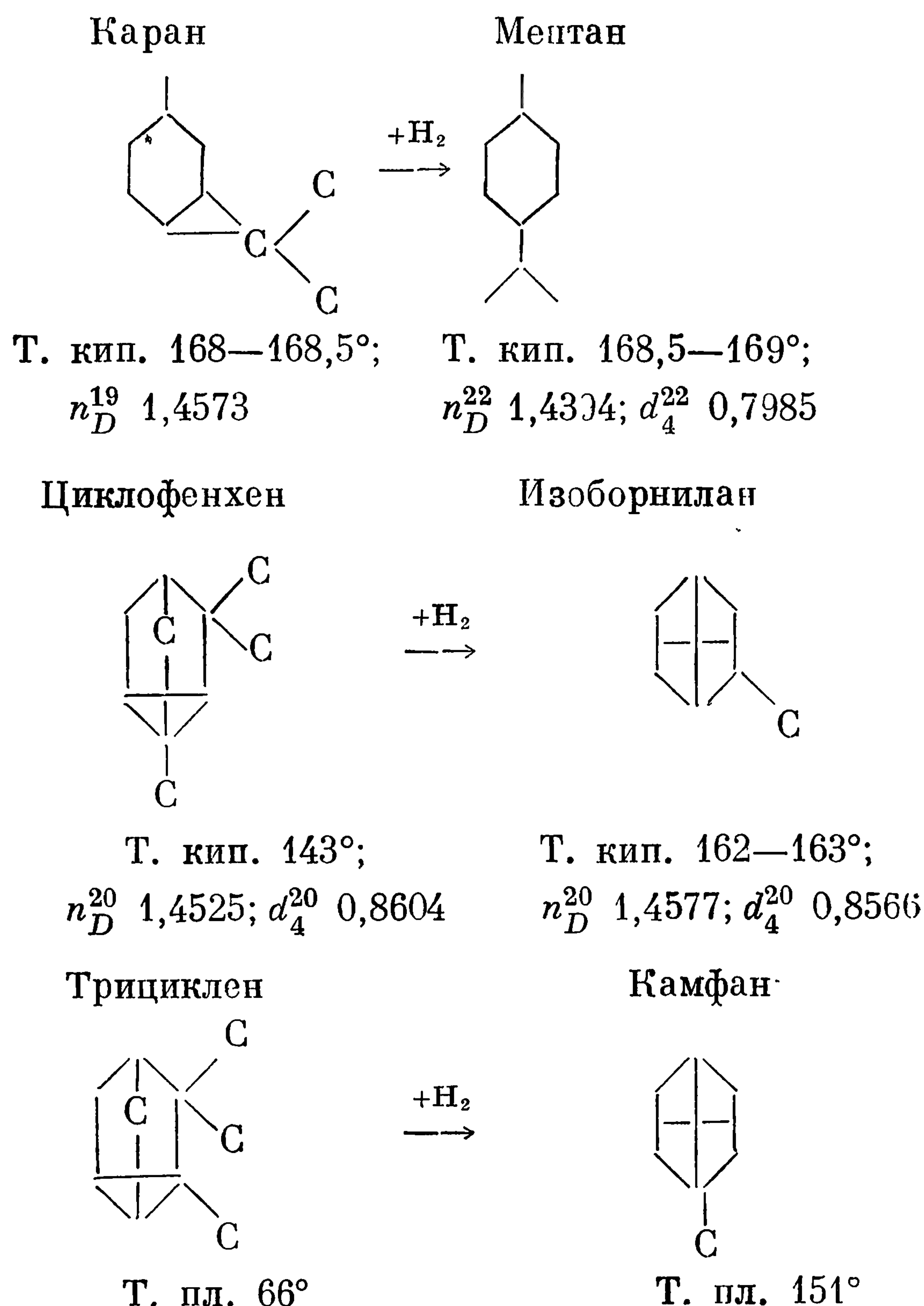


3. Гидрогенизация и дегидрогенизация бициклических и трициклических углеводородов

Гидрогенизация

Каран легко гидрируется при контакте с платиной в присутствии водорода; триметиленовое кольцо его в момент разрыва присоединяет два атома водорода, и каран нацело превращается в ментан. Подобный же

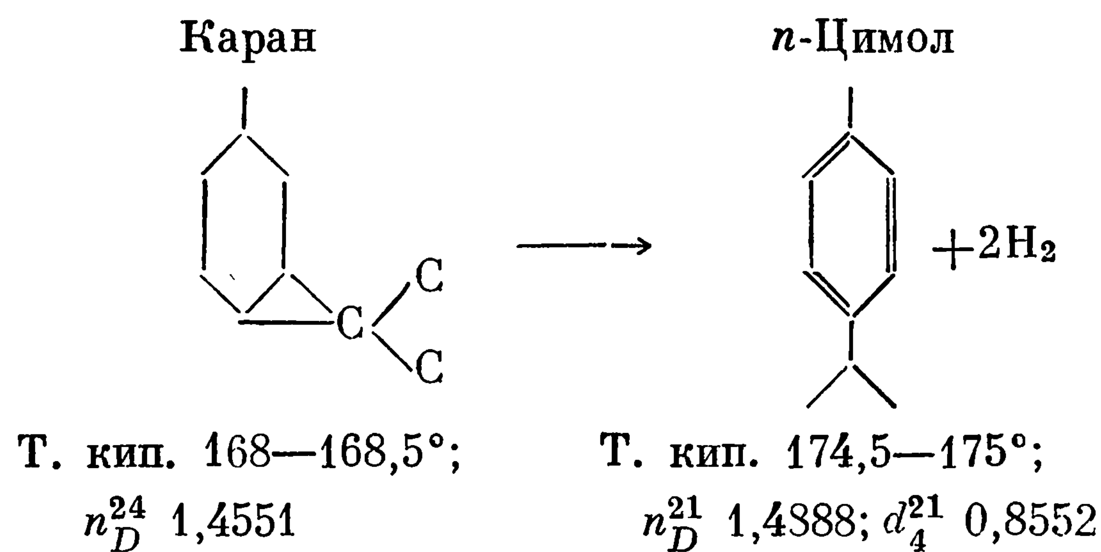
механизм расщепления триметиленового кольца наблюдается и у циклофенхена, когда, фиксируя водород, он дает изоборнилан. То же наблюдаем мы и для трициклена, который при температуре не выше 200° в указанных условиях был превращен в камфан:

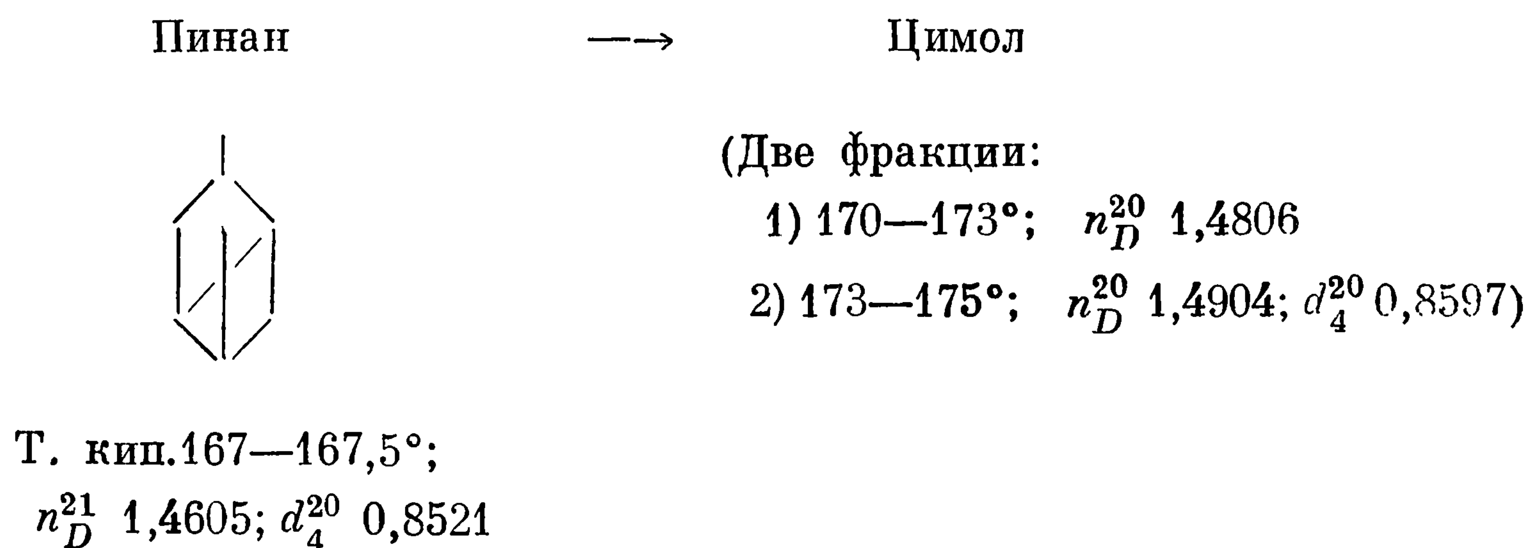


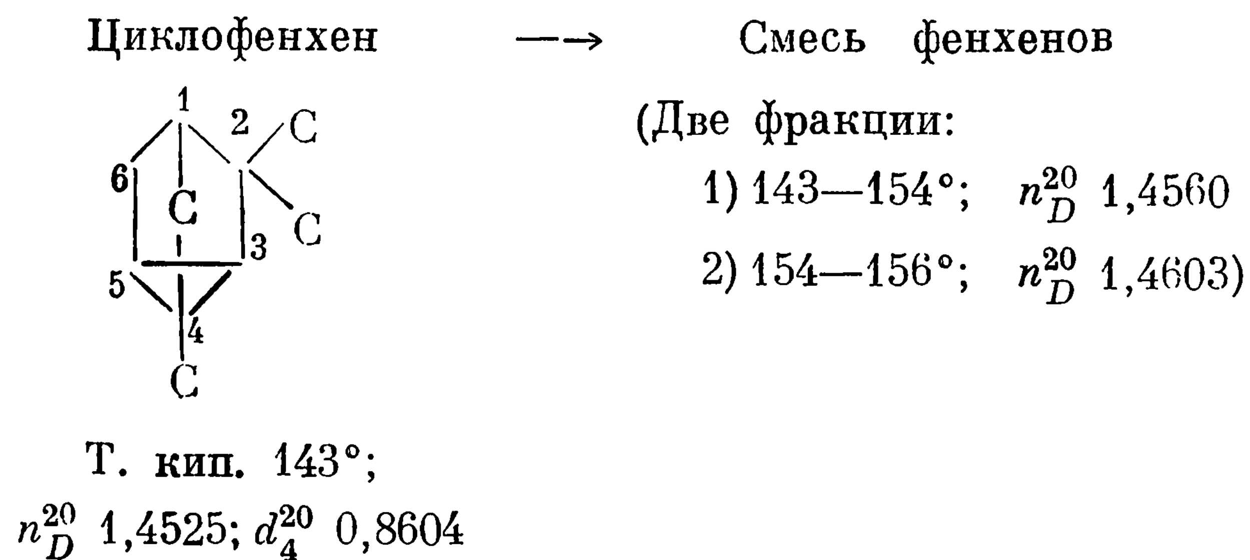
Дегидрогенизация [16]

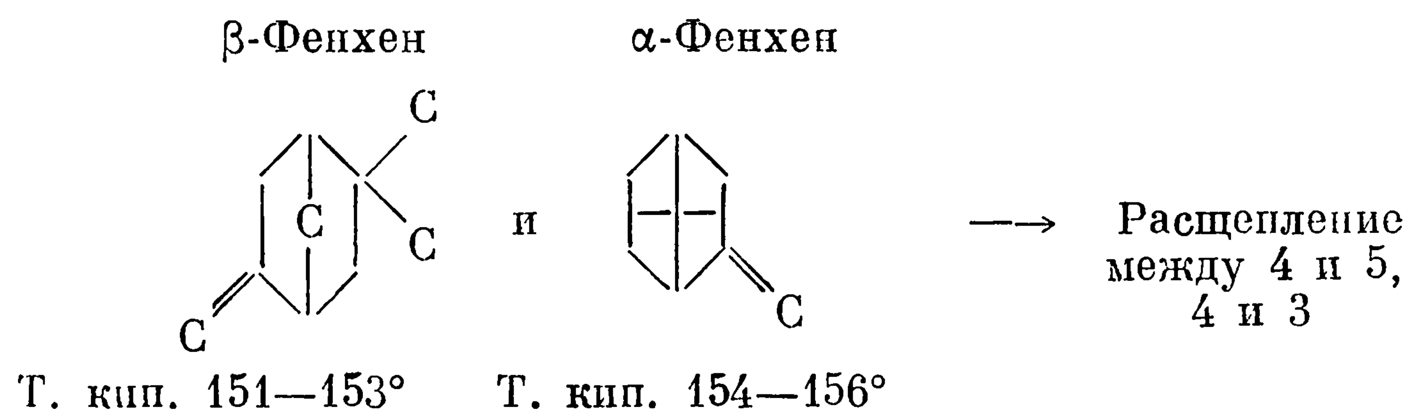
Контактная дегидрогенизация карана в наших условиях при температуре 300° ведет к расщеплению триметиленового кольца и образованию только *п*-цимола. Пинан — в зависимости от того, между какими атомами углерода в тетраметиленовом кольце произошел разрыв — дает, дегидрируясь, две фракции цимола, из которых высшая (173—175°) отвечает *п*-цимолу. То же нужно принять и для циклофенхена, который при разрыве триметиленового кольца превращается в смесь изомерных фенхенов. Что касается фенхана и изоборнилана, то их бициклическая си-

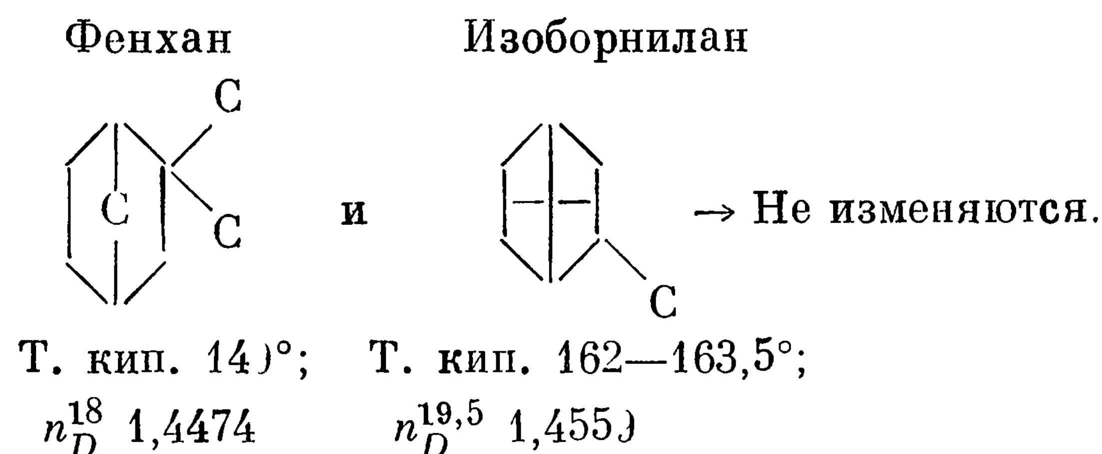
стема, благодаря вхождению в нее пентаметиленового кольца, настолько прочна, что контактной дегидрогенизации не испытывает.





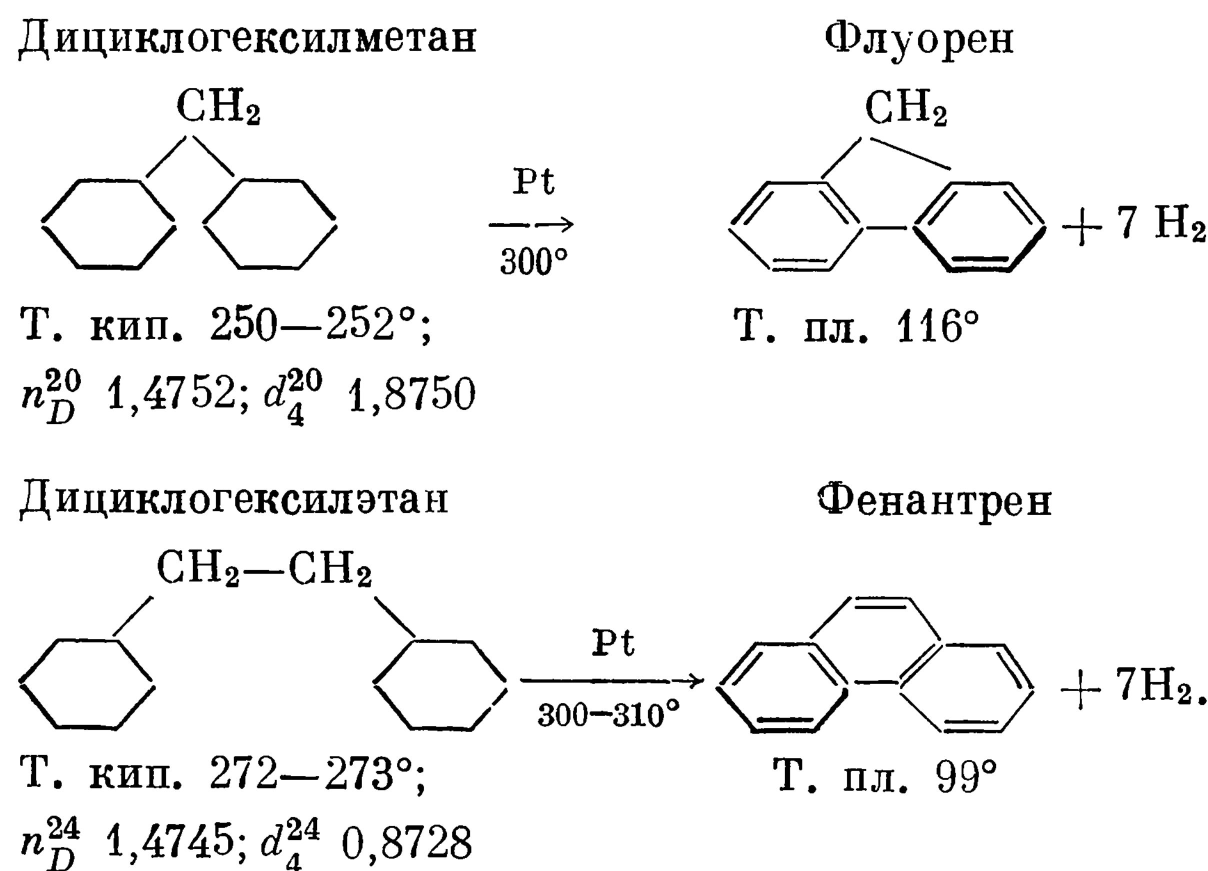






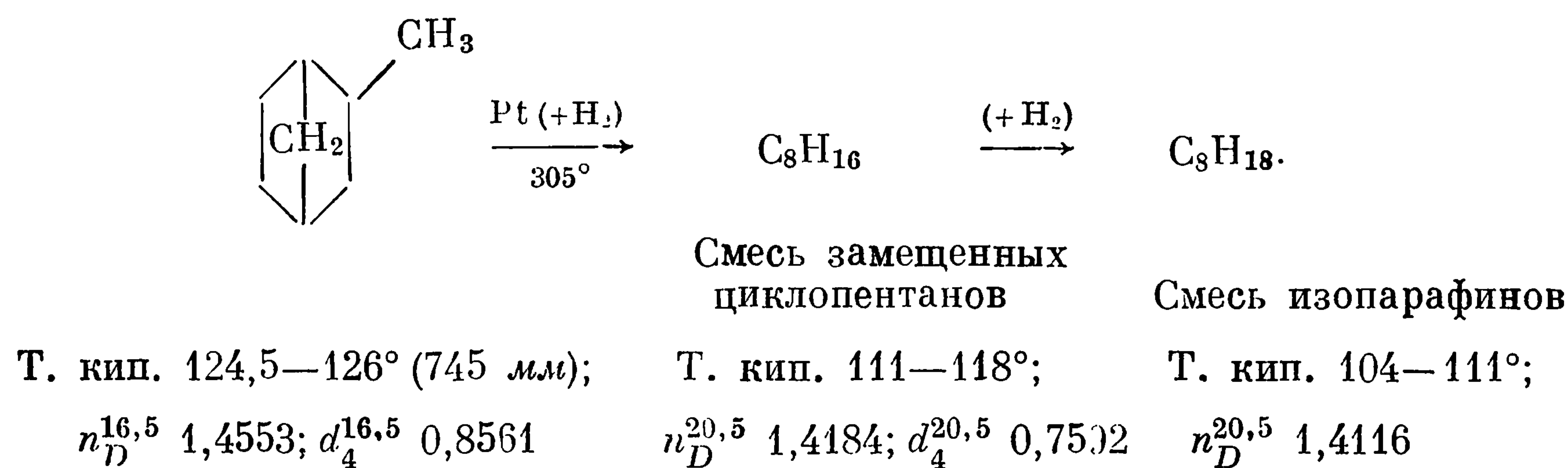
4. Дегидрогенизация, ведущая к конденсированным ароматическим углеводородам [17]

Весьма интересно в контакте с платиной ведут себя дициклогексилметан и дициклогексилэтан. Они не только, как следовало ожидать, выделяют двенадцать атомов водорода из двух циклогексильных радикалов, но и далее связывают их между собой путем выпадения еще двух атомов водорода, превращая исходные формы в конденсированные ароматические системы флуорена и фенантрена. Следовательно, в условиях дегидрогенизационного катализа, уже при невысокой температуре в 300° образовавшиеся дифенилметан и дифенилэтан стремятся выделить еще по два водородных атома, чтобы дать конденсированную ароматическую систему. Такие конденсированные ароматические углеводороды образуются, как мы это знаем, при пирогенетическом разложении и конденсации органических сложных и простых соединений. Наш же опыт показывает, что в условиях контакта достаточно температуры в 300° для превращения названных выше углеводородов в конденсированные многоядерные ароматические формы



5. Гидрогенизационный катализ 2-метилбицикло-(1,2,2)-гептана [18]

Благодаря эндометиленовой группе, входящей мостом в строение этого углеводорода, мы имеем в нем два связанных между собой пентаметиленовых кольца. Предварительно мы убедились, что при 300° метилбициклогептан, как это доказано было нами для бициклических систем фенхана и изоборнилана [16], дегидрогенизационного катализа не претерпевает. Как же будет вести себя этот бициклический углеводород при контактной гидрогенизации его при температуре 300°? Опыты, поставленные в этом направлении, привели нас к весьма важным результатам. Оказалось, что этот бициклический углеводород легко подвергается гидрогенизации и в первую фазу своего превращения, присоединяя два атома водорода, дает смесь замещенных циклопентанов состава C_8H_{16}. Во вторую фазу гидрирования полученная смесь циклопентанов присоединяет еще два водородных атома, превращаясь целиком в смесь изопарафинов. Отсюда следует, что бициклическую систему исходного углеводорода нам удалось вполне разомкнуть и насытить до предела водородом; значит, два циклопентановых кольца в метилбициклогептане не выдерживают натиска на них водорода в условиях контакта с платиной и последовательно размыкаются, присоединяя водород. В отсутствие же водорода изменений не наблюдается.



6. Гидрогенизация циклопентана и его гомологов [19]

Такой результат нашей работы заставил нас распространить опыты контактной гидрогенизации на циклопентан и его гомологи, чтобы убедиться, как будет вести себя в подобных условиях одна из самых прочных моноциклических систем, которая совершенно свободна в своем пространственном построении от напряжений в слагающих ее атомах углерода. Согласно классической теории натяжения А. Байера, циклопентан должен быть (мы все и привыкли к такому представлению) самым

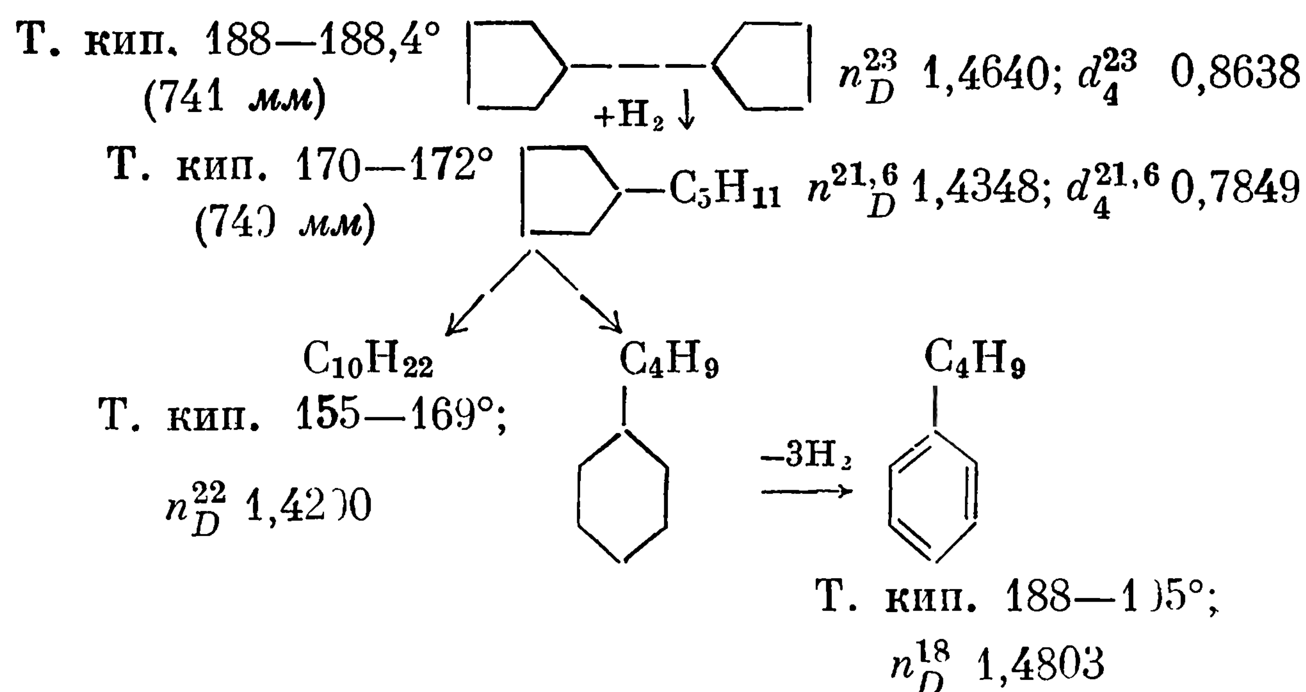
прочным кольчатым углеводородом. Оказалось, однако, что циклопентан и ближайшие его гомологи не выдерживают при контакте с платиной натиска водорода, расщепляют цикл и ведут себя, присоединяя водород, как непредельные углеводороды.

	Исходный углеводород	48,5—51°;	n_D^{15} 1,4101;	d_4^{15} 0,7490
	Катализат	35,5—37°;	$n_D^{21,5}$ 1,3608;	$d_4^{21,5}$ 0,6245
	н-Пентан	36—37°;	n_D^{13} 1,3606;	$d_4^{21,5}$ 0,6217
	Исходный углеводород	71—72,5°;	n_D^{15} 1,4119;	$d_4^{15,5}$ 0,7505
	Катализат	60—63°;	$n_D^{16,5}$ 1,3770;	$d_4^{16,5}$ 0,6606
CH_3	2-Метилпентан	60—61°;	n_D^{15} 1,3735;	d_4^{20} 0,6608
	Исходный углеводород	100,5—101,5°;	n_D^{20} 1,4202;	d_4^{20} 0,7654
	Катализатор	91—96°;	n_D^{19} 1,3932;	d_4^{19} 0,6967
C_2H_5	2-Метилгексан	90,2°		d_4^{15} 0,6842
	Исходный углеводород	126—128°;	$n_D^{16,5}$ 1,4270;	$d_4^{16,5}$ 0,7780
	Катализат	117—119°;	$n_D^{17,5}$ 1,4045;	$d_4^{17,5}$ 0,7177
C_3H_7	4-Метилгептан	118°;	n_D^{15} 1,3978;	d_4^{15} 0,7217

В дальнейшем развитии работ по контактному расщеплению и гидрированию пентаметиленовых циклов мы остановились на исследовании дициклопентила [20].

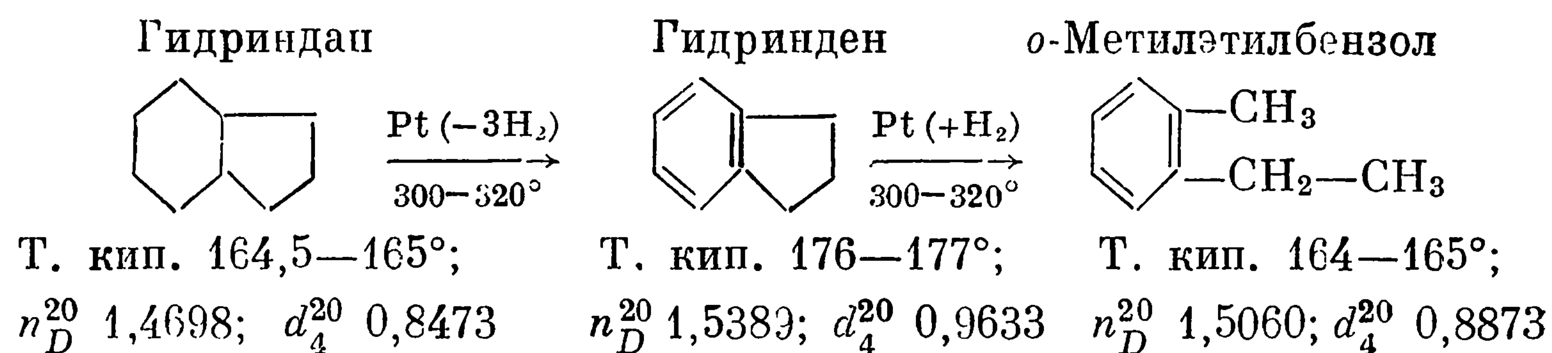
Проводя этот углеводород несколько раз над платиной в присутствии водорода, мы убедились в следующих его превращениях: в первую очередь при размыкании и насыщении водородом одного кольца образуется амилциклопентан, затем размыкается и второе кольцо, и из амилциклопентана получается смесь изомерных деканов ($C_{10}H_{22}$). Однако одновременно с этим имеет место и другой процесс превращения амилциклопентана; цикл его расширяется за счет одного атома углерода, заимствованного у амильного радикала, отчего временно образуется бутилциклогексан, дегидрогенизация которого привела нас к бутилбензолу. Интересно, что среди продуктов контактного превращения дициклопентила наблюдается появление ароматического углеводорода, а это показывает, насколько под влиянием контакта изменяется химическая природа углеводородов. Работа над дициклопентилом с целью выделить большие количества продуктов его превращения под влиянием контакта нами продолжается.

Гидро- и дегидрогенизационный катализ дициклопентила [20]



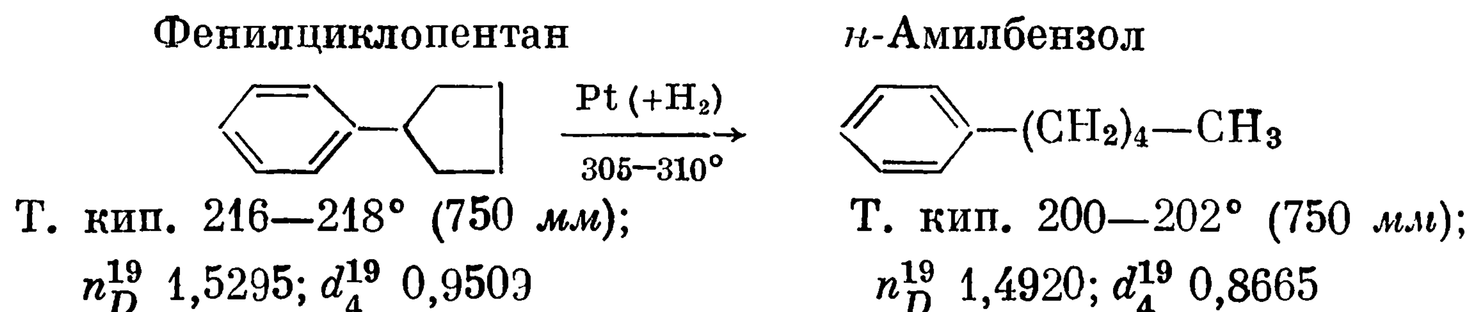
7. Гидрогенизационный катализ гидриндана [21]

На этом примере нам хотелось выяснить, как будет вести себя при контактной гидрогенизации циклопентановое кольцо в конденсированной системе гидриндана. Оказалось, что при температурах 300—330° гидриндан в первую фазу, теряя шесть атомов водорода, дает гидринден, который далее расщепляет свое циклопентановое кольцо, превращаясь в *о*-метилэтилбензол. Таким образом, и в этом случае имеет место разрыв кольца и его гидрирование.

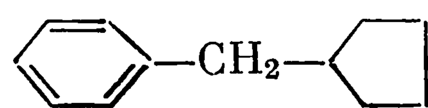
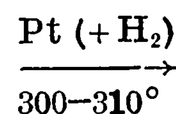


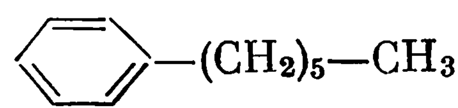
8. Гидрогенизационный катализ фенилциклопентана, фенилциклопентилметана и циклогексилциклопентилметана [22]

И в этих сопряженных бициклических формах в присутствии водорода и платинового контакта идет расщепление и гидрирование пентаметиленового кольца, ведущее к образованию амилбензола из фенилциклопентана и гексилбензола — из фенилциклопентилметана и циклогексилциклопентилметана.



Фенилциклопентилметан *н*-Гексилбензол

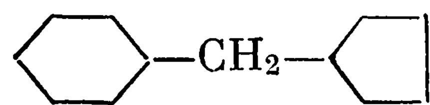
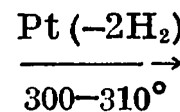



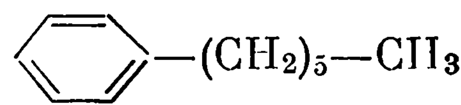


Т. кип. 234—236° (750 *мм*); n_D^{21} 1,5170; d_4^{21} 0,9283

Т. кип. 218—221° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 0,8681

Циклогексилциклопентилметан *н*-Гексилбензол



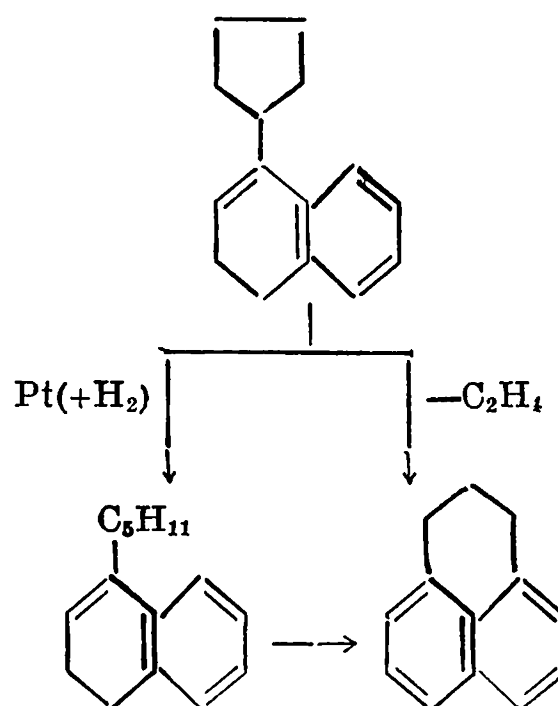
Т. кип. 224—226° (750 *мм*); n_D^{23} 1,4671; d_4^{23} 0,8721

Т. кип. 218—221° (750 *мм*); n_D^{19} 1,4960; d_4^{19} 0,8712

9. Гидрогенизационный катализ α-нафтилциклопентана

Здесь тоже имеет место разрыв пентаметиленового кольца, сопровождающийся гидрированием его в присутствии платинового контакта, с образованием амилнафталина. Параллельно с этим идет и другой процесс — более глубокое расщепление пентаметиленового кольца с выпадением из него этиленового обломка, что в результате ведет к образованию конденсированной трехкольчатой системы, пери-триметиленнафталина. Последний мог произойти и путем выпадения этана в виде обломка из боковой цепи α-амилнафталина.

α-Нафтилциклопентан
Т. кип. 174—175° (12 *мм*);
n_D^{17} 1,6091; d_4^{17} 1,0492



Смесь изомерных α-амилнафталинов
Т. кип. 155—160° (12 *мм*);
n_D^{17} 1,5790; d_4^{17} 1,0121

пери-Триметиленнафталин
Т. кип. 172—178° (17 *мм*);
т. пл. 68—68,5°

10. Контактная ароматизация бензинов за счет шестичленных циклов [23]

Характерной особенностью циклогексана и его производных является полная дегидрогенизация их в контакте с платиной, палладием или никелем, отложенным на окиси алюминия. Избирательный катализ, ведущий к ароматизации шестичленных циклов, содержащихся в бензиновых фракциях, представляет надежный метод получения ароматических углеводородов из бензиновых фракций природной нефти. Наши исследования показали, что бензиновые фракции, выделенные из нефтей разных месторождений, не одинаково богаты гексаметиленовыми углеводородами. Сураханский и балаханский бензин, а также эмбенский бензин (месторождения Кос-Чагыл) очень богаты циклогексановыми углеводородами. Ароматизация, например, сураханского бензина дала нам следующие результаты:

Ароматизация бензинов за счет шестичленных циклов (сураханский бензин)

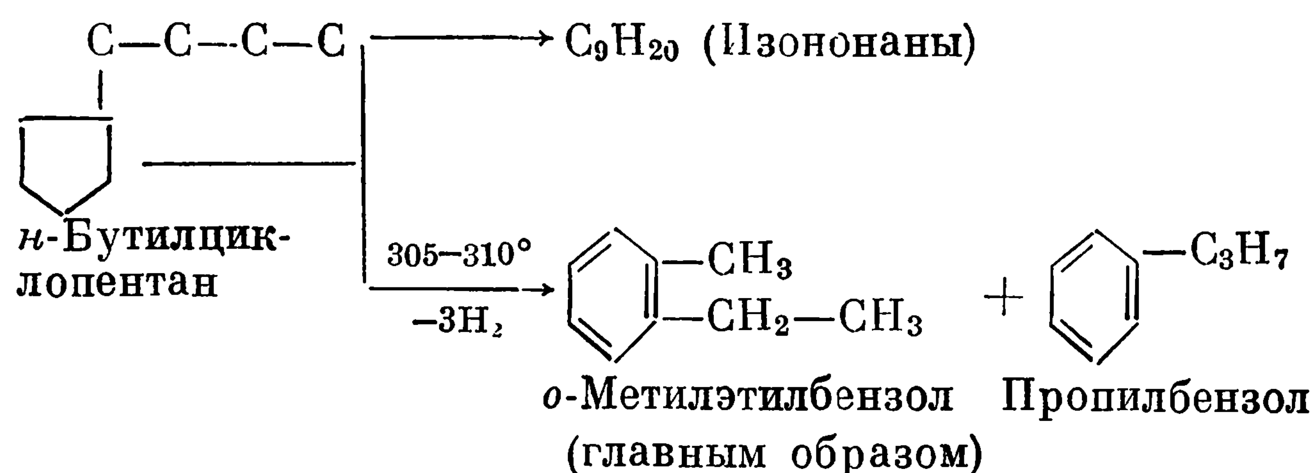
Т. кип. фракций, °С	Катализатор	Содержание ароматики, объемн. %	
		до катализа	после катализа
75—105	Ni на Al_2O_3	1	52,6
100—102	То же	1	65,0
120—124	Pt на угле	1,5	55,6

Мы убедились далее в том, что ароматизация бензиновых фракций, особенно в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия, при температурах выше 300°, а именно 330—350°, дает катализаты с аномально высоким содержанием ароматики (в некоторых опытах до 84%). Это обстоятельство объясняется наличием в этих условиях вторичного процесса ароматизации, источником которого являются идущие после дегидрогенизации всех гексаметиленов реакции глубокой изомеризации и новой циклизации пентаметиленовых и парафиновых углеводородов, всегда содержащихся в нефтяных фракциях. Платиновый катализатор, отложенный на активном угле, завершив ароматизацию всех шестичленных циклов, при температуре 300° также вызывает процесс циклизации значительной части парафиновых углеводородов в гексаметиленовые, с превращением этих последних в ароматику. Нами твердо установлено, что при каталитической ароматизации бензиново-лигроиновых фракций под влиянием платинового катализатора имеет место, как правило, циклизация и ароматизация парафиновых углеводородов, а не только дегидрогенизация гекса-

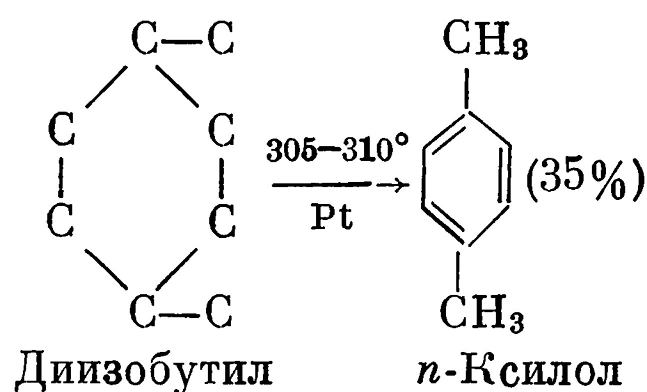
метиленов. Глубина ароматизации парафиновых углеводородов, как мы в этом убедились при исследовании бензинов, бывает различна в зависимости от химической природы фракций и колеблется от 16 до 62%.

11. Ароматизация пентаметиленовых и парафиновых углеводородов [24]

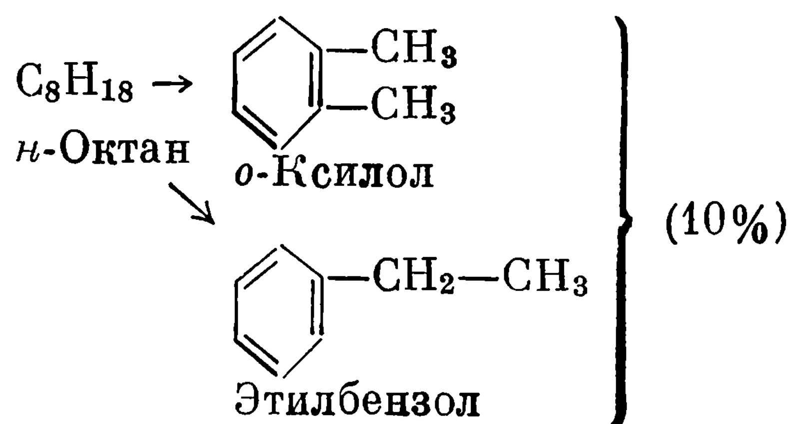
При исследовании разрыва под влиянием контакта кольчатой системы *н*-бутилциклопентана нами было замечено, что наряду с образованием изононанов (C_9H_{20}) имеет место изомеризация бутилциклопентана в пропил- и метилэтилциклогексан, которые, претерпевая дегидрогенизацию превращаются в пропил- и *о*-метилэтилбензол:



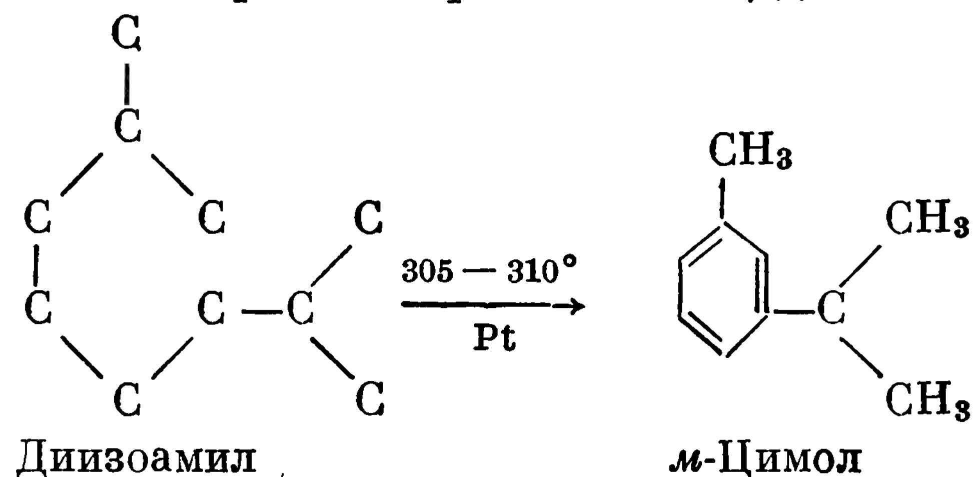
В этих же условиях контактных превращений под влиянием платины при температуре 300—305° нами был получен из диизобутила (C_8H_{18}) с хорошим выходом *п*-ксилол:



н-Октан в тех же условиях контакта (305—310° над Pt) был превращен в *о*-ксилол и этилбензол:



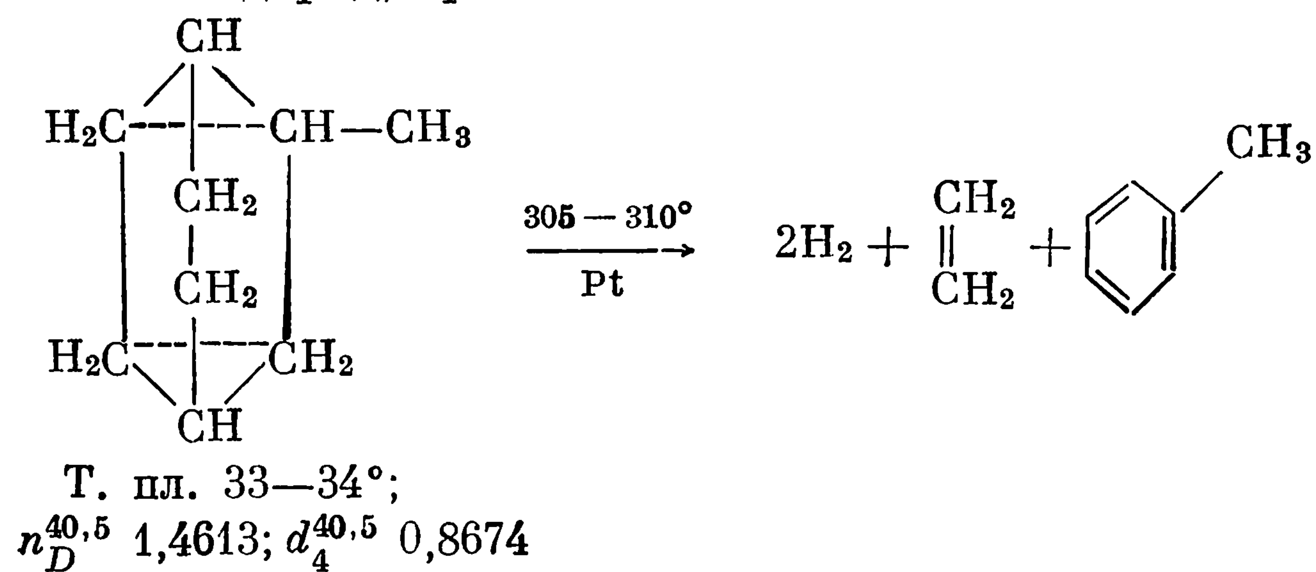
Диизоамил, таким же образом обработанный, дал нам *м*-цимол:



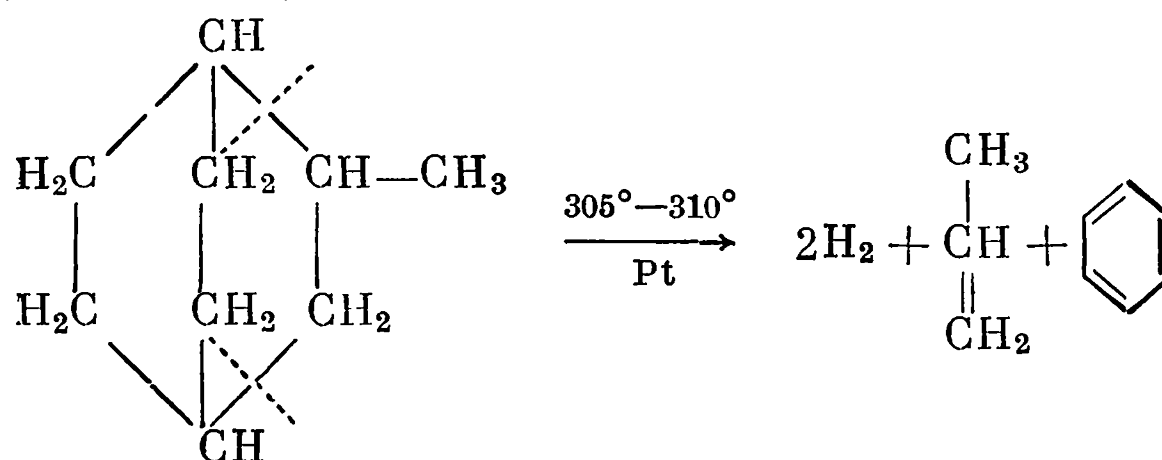
Из приведенных данных видно, что замещенные циклопентановые и парафиновые углеводороды в сравнительно мягких температурных условиях могут в контакте с платиной изомеризоваться в циклогексаны, которые в момент своего возникновения дегидрируются до ароматики.

12. Дегидрогенизация 2-метилбицикло-(2,2,2)-октана [25]

Интересно было проследить, как будет вести себя этот своеобразно построенный бициклический углеводород, в котором мост из двух метиленовых групп переброшен таким образом, что он связывает в пара-положении углеродные атомы гексаметиленового кольца. Эта бициклическая конденсированная система, составленная из двух гексаметиленовых циклов, ведет себя при контактной дегидрогенизации таким образом, что выпадают мост ее (в виде этилена) и четыре атома водорода, и в результате получается толуол. Одновременно с этим процессом идет еще и другое, более глубокое расчленение этого углеводорода, причем продуктами распада являются водород, пропилен и бензол.

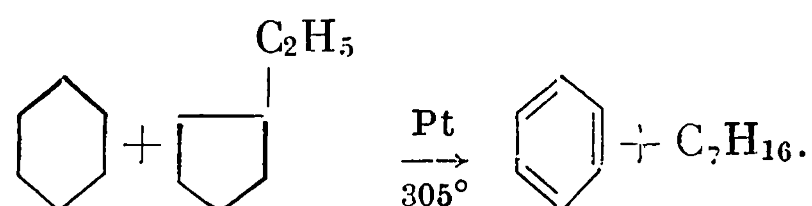


Т. пл. 33—34°;
$n_D^{40,5}$ 1,4613; $d_4^{40,5}$ 0,8674



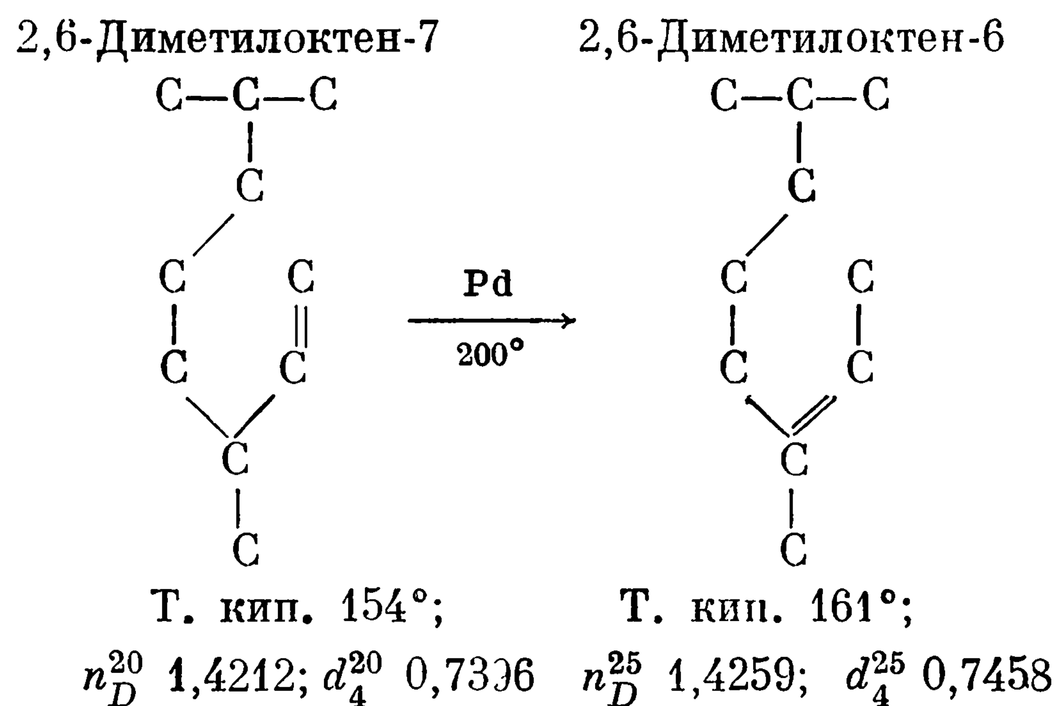
13. Расщепление контактным гидрированием пятичленного цикла за счет водорода гексаметилена [26]

Желая убедиться, возможно ли в отсутствие свободного водорода вызвать расщепление и гидрирование циклопентанового углеводорода за счет водорода, выделяющегося при дегидрогенизации циклогексана, мы поставили следующий опыт: смесь циклогексана и этилциклопентана была подвергнута дегидрогенизации над платиной при 300°. Мы убедились, что водородом, выделяющимся *in statu nascendi* из гексаметилена, можно значительную часть этилциклопентана превратить в гептан (C_7H_{16}):



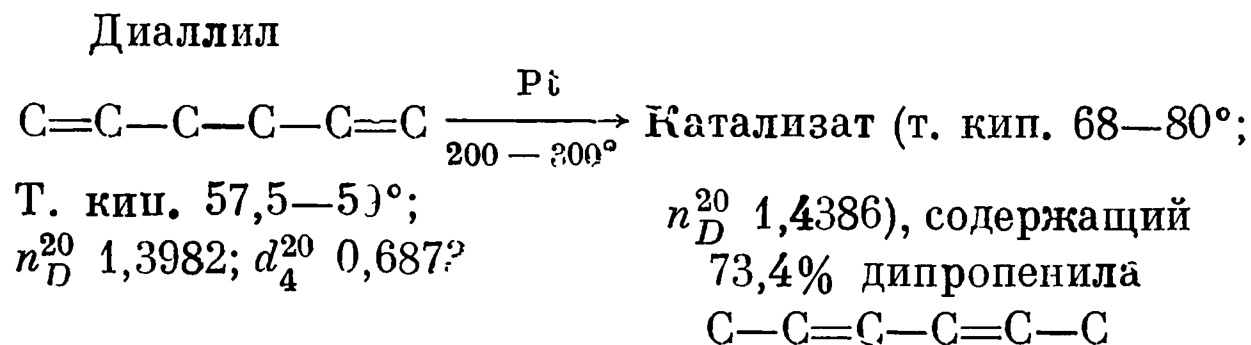
14. Контактная изомеризация непредельных углеводородов с двойной связью в α,β-положении [27]

Углеводороды с открытой цепью. 2,6-Диметилоктен-7 при контакте с палладием при 200° изомеризуется в 2,6-диметилоктен-6

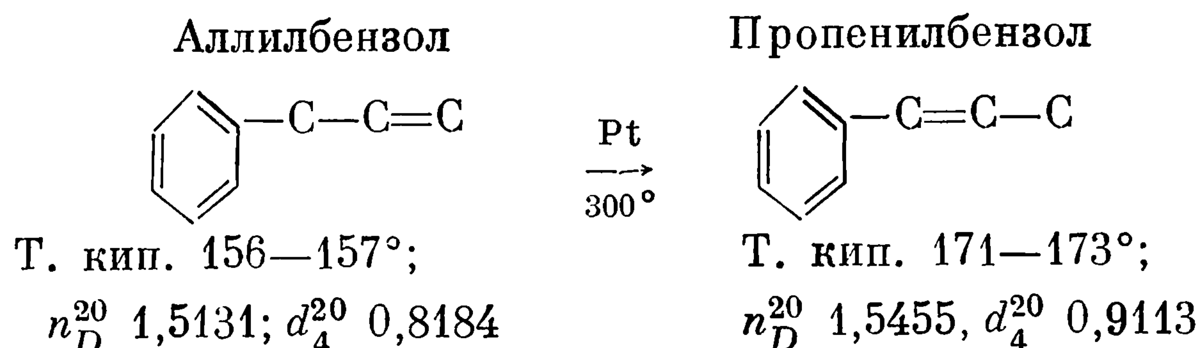


Т. кип. 154°; n_D^{20} 1,4212; d_4^{20} 0,7306 Т. кип. 161°; n_D^{25} 1,4259; d_4^{25} 0,7458

Диаллил в контакте с платиной в пределах 200—300° дает катализат, который содержит 73,4% дипропенила.



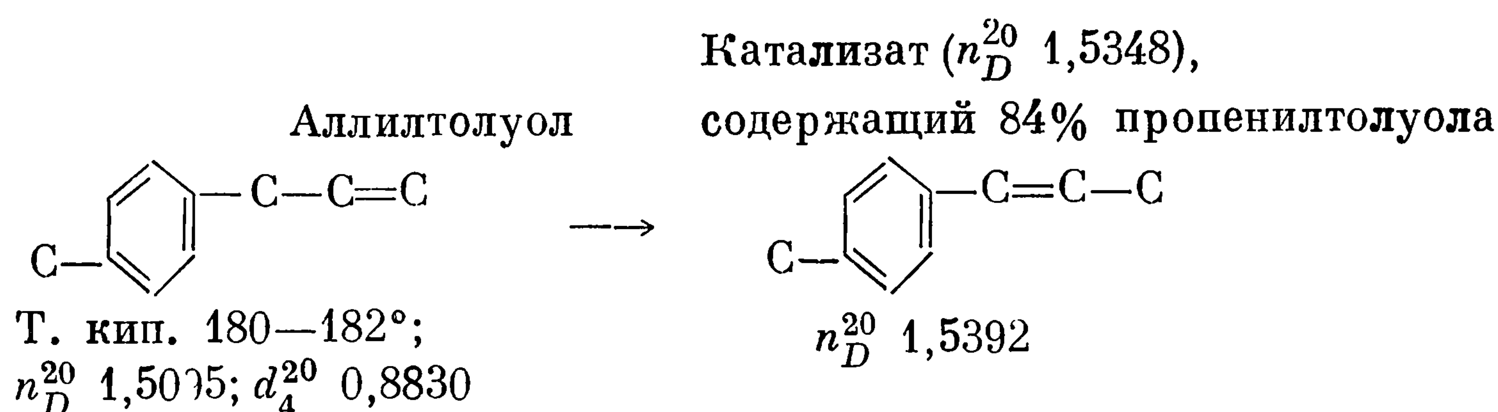
Ароматические углеводороды с двойной связью в боковой цепи. Аллилбензол в контакте с платиной при 300° изомеризуется в пропенилбензол:



Т. кип. 156—157°; n_D^{20} 1,5131; d_4^{20} 0,8184

Т. кип. 171—173°; n_D^{20} 1,5455, d_4^{20} 0,9113

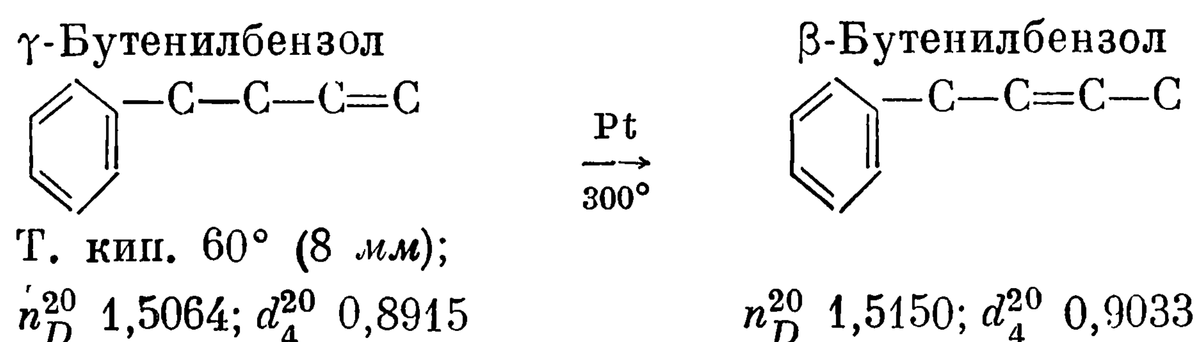
Аллилтолуол в подобных же условиях дает катализат, содержащий до 84% пропенилтолуола



Т. кип. 180—182°; n_D^{20} 1,5035; d_4^{20} 0,8830

n_D^{20} 1,5392

γ-Бутенилбензол таким же образом при 300° под влиянием контакта с платиной изомеризуется в β-бутенилбензол

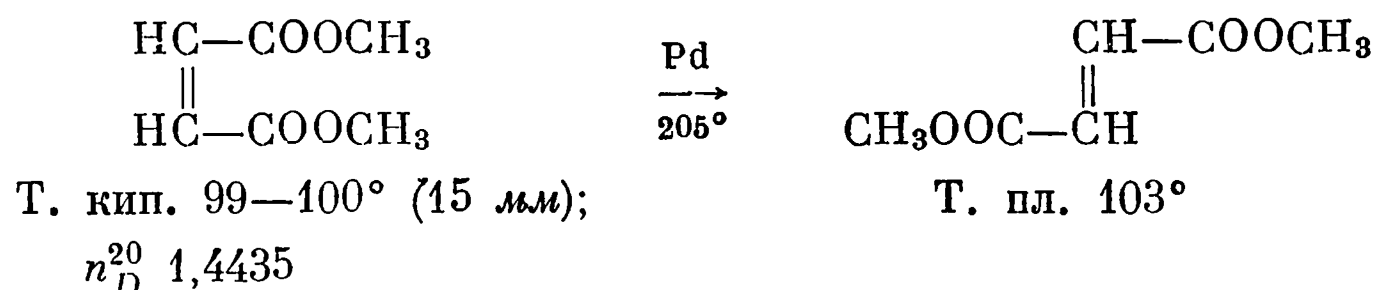


Т. кип. 60° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5064; d_4^{20} 0,8915

n_D^{20} 1,5150; d_4^{20} 0,9033

15. Стереоизомерные превращения с помощью контакта [28]

Диметиловый эфир малеиновой кислоты в контакте с палладием при 205° нацело изомеризуется в диметиловый эфир фумаровой кислоты

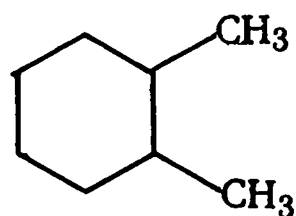


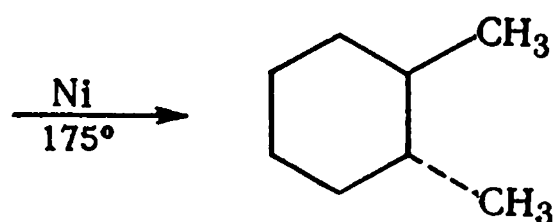
Т. кип. 99—100° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4435

Т. пл. 103°

цис-Диметилциклогексан под влиянием никеля при 175° изомеризуется в *транс*-диметилциклогексан:

цис-Диметилциклогексан *транс*-Диметилциклогексан



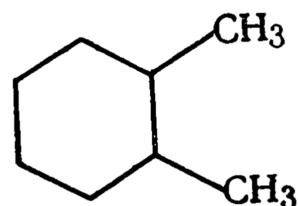


Т. кип. 128,2—128,7°; n_D^{20} 1,4333; d_4^{20} 0,7995

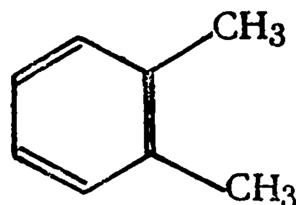
Т. кип. 126—126,5°; n_D^{20} 1,4326; d_4^{20} 0,7823

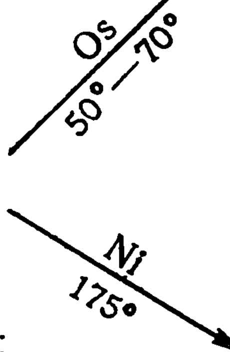
о-Диметилбензол при гидрировании его в контакте с осмием при 50—70° дает *цис*-диметилциклогексан; при гидрировании же его над никелем — *транс*-диметилциклогексан:

цис-Диметилциклогексан



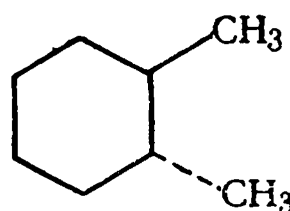
о-Диметилбензол





Т. кип. 128,3—128,7°; n_D^{20} 1,4333; d_4^{20} 0,7905

транс-Диметилциклогексан



Т. кип. 143°; n_D^{18} 1,5073; d_4^{18} 0,8800

Т. кип. 124,8—125,3°; n_D^{20} 1,4321; d_4^{20} 0,7811

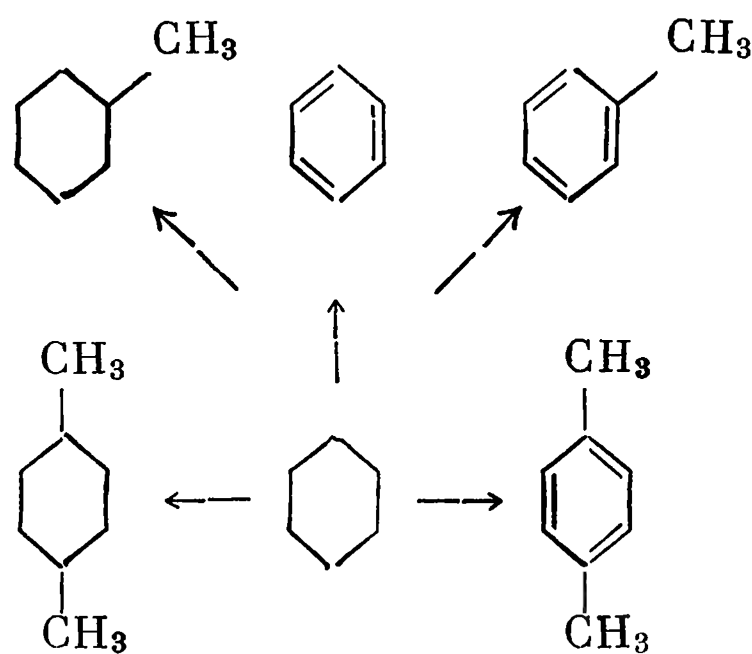
16. Диссоциация и синтез под влиянием контакта [29]

Желая ближе выяснить поведение циклогексана при контакте с никелем, отложенным на окиси алюминия, мы натолкнулись на явления, которые не лишены теоретического и практического значения. Из работ Сабатье и Сандерена известно, что циклогексан под действием никеля в атмосфере водорода при 280° подвергается не только дегидрогенизации, но и претерпевает полный распад до метана.

Если проводить циклогексан при температуре 300—350° над никелем,

включенным в окись алюминия, в токе водорода, то наряду с дегидрированием до бензола и распадом до метана наблюдается еще образование в значительном количестве углеводородов, кипящих гораздо выше бензола. Фракция 105—110° по свойствам оказалась весьма близкой к толуолу и при исчерпывающем бромировании (в присутствии бромистого алюминия) дала пентабромтолуол с т. пл. 283°. Фракция 130—140° оказалась состоящей из смеси ксилола (главным образом) и диметилциклогексана; бромирование ее привело к тетрабромпараксилолу с т. пл. 256°. Газообразные продукты реакции состояли только из метана и водорода.

Проведенный нами опыт не оставляет сомнения в том, что циклогексан в указанных условиях претерпевает не только распад до метана, но и усложняет свою частицу синтетическим процессом. Механизм образования из циклогексана толуола, ксилола и диметилциклогексана мы представляем себе как результат участия в реакции свободных метиленовых радикалов, на которые распадается гексаметилен при контакте с нашим катализатором. Часть этих радикалов метилирует происшедший в результате дегидрогенизации бензол до метил- и диметилбензола, а уцелевшие еще от дегидрогенизации молекулы гексаметилена метилируются этими же радикалами до метил- и диметилциклогексана.



Если при действии на газообразные углеводороды очень высокой температуры (900—950°) в сильно разреженном пространстве можно наблюдать, как ныне известно, появление свободных радикалов — метила и этила,— то подобные же радикалы, как в нашем случае — метиленовые, могут, очевидно, возникать под влиянием определенного контакта и при более низких температурах при распаде углеродистых соединений.

Я не вижу никаких оснований к тому, чтобы принимать во всех каталитических процессах образование каких-либо промежуточных временных соединений между реагирующими веществами и контактным телом. Считаю, что одного соприкосновения (как думал Менделеев) достаточно,

чтобы вызвать ту динамическую напряженность частиц, которая, в зависимости от строения их (как это наблюдалось нами на приведенных примерах) в одном случае ломает цикл, изомеризует его или вновь создает новый цикл из открытых цепей, изменяя уровень энергии валентных связей, а в другом — дегидрирует цикл гексаметилена до предела, т. е. до бензола.

Все изложенные здесь явления, изменяющие химическую природу углеводородов, зависят от простого контакта их с определенным образом приготовленными металлическими катализаторами. Что касается распада гексаметилена на водород и бензол, то этот процесс можно рассматривать как диссоциацию, возникающую при значительно пониженной температуре (начиная со 150°) под влиянием контакта [30]. Вне контакта с указанными металлами стойкость гексаметилена настолько велика, что даже при гораздо более высокой температуре он не подвергается дегидрогенизации.

В той части, которая изложена здесь, наши работы были посвящены контактным явлениям, изменяющим химическую природу углеводородов. Вопрос этот имеет прежде всего теоретическое значение, но, последовательно изучая его, мы пришли к выводам, которые полезны и для практических целей. Контактная ароматизация бензиновых и лигроиновых фракций нефти дает нам метод, который позволяет, исходя из этих фракций, искусственно вырабатывать весьма большие количества ароматики. Важно для практики и то, что пентаметиленовые углеводороды контактным гидрированием можно превращать в парафиновые углеводороды изостроения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев. ЖРХО, 18, 8, 1886; Труды Юбилейного менделеевского съезда, 1936 г., стр. 619, 629.
2. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Ber., **58**, 1928, 1925.
3. Н. Д. Зелинский, В. И. Комаровский. Ber., **57**, 667, 1924.
4. Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин. Изв. АН СССР, 7, **29**, 1929; Z. phys. Ch., 126, 267, 1927.
5. P. Sabatier. La catalyse en chimie organique. Paris, 1920, p. 17.
6. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **43**, 1220, 1911; **45**, 52, 1913.
7. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **43**, 1220, 1911; Ber., **44**, 3121, 1911.
8. Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов. Ber., **57**, 1066, 1924.
9. Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов. Ber., **66**, 1420, 1933.
10. Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 2055, 2058, 1924; Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина. Ber., **62**, 1861, 1929.
11. Р. Я. Левина, Ф. Ф. Цуриков. ЖОХ, 4, 1250, 1934; Р. Я. Левина, М. И. Черняк. ЖОХ, 7, 402, 1937; Р. Я. Левина, Д. А. Петров, Д. М. Трахтенберг. ЖОХ, 6, 1496, 1936.

12. Р. Я. Левина, Д. М. Трахтенберг. ЖОХ, 6, 764, 1936; Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 2058, 1924.
13. Р. Я. Левина, А. А. Потапова. ЖОХ, **7**, 3531, 1937; Р. Я. Левина, Д. М. Трахтенберг. ЖОХ, 6, 1032, 1936.
14. Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов. Ber., **57**, 1066, 1924; М. Б. Турова-Поляк. Уч. зап. МГУ, **3**, 103, 1934; H. Wieland. Ber., **45**, 484, 1912.
15. Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина. Ber., **62**, 339, 1929; Н. Д. Зелинский. Ber., **58**, 864, 1925; Р. Я. Левина. Уч. зап. МГУ, **3**, 187, 1934.
16. Н. Д Зелинский, Р. Я. Левина. Lieb. Ann., **476**, 60, 1929.
17. Н. Д. Зелинский, И. Н. Тиц, М. В. Гавердовская. Ber., **59**, 2590, 1926; **62**, 2869, 1929.
18. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. ЖОХ, **4**, 168, 1934; Ber., 66, 1415, 1933.
19. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский. ДАН СССР, **3**, 168, 1934; Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. Ber., **66**, 1415, 1933; **68**, 1869, 1935.
20. М. С. Эвентова. Кандидатская диссертация. Москва, 1936.
21. М. Б. Турова-Поляк. ЖОХ, 6, 947, 1936.
22. Я. И. Денисенко. ЖОХ, 6, 922—1263, 1936; Ber., **69**, 1353, 1668, 1936.
23. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ЖОХ, **4**, 901, 1934; Изв. АН СССР, **1935**, 229; Ж. прикл. хим., **9**, 260, 1936; Ind. Eng. Chem., **27**, 1209, 1935; Н. Д. Зелинский, Ю. К. Юрьев. Изв. АН СССР, ОФМН, **1930**, 851; ДАН СССР, **1935**, 225; Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский. Ber., **64**, 2265, 1931.
24. Б. А. Казанский. А. Ф. Платэ. ЖОХ, **7**, 328, 1937; Ber., **69**, 1862, 1936.
25. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. Ber., **68**, 1259, 1935.
26. Н. Д. Зелинский, Е. М. Шахназарова. Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим., № 3, 571, 1936.
27. Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина. Ber., 62, 1861, 1929; Р. Я. Левина, Ф. Ф. Цуриков. ЖОХ, 4, 1256, 1934; Р. Я. Левина. ЖОХ, 6, 1092, 1936.
28. Р. Я. Левина. Уч. зап. МГУ, **3**, 183, 1934; Н. Д. Зелинский, Е. И. Марголис. ЖОХ, **2**, 755, 1932; Ber., **65**, 1613, 1932; Е. И. Марголис. Ber., **69**, 1710, 1936.
29. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР, **3**, 255, 1934.
30. Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОФМН, серия 7, № 1, **29**, 1929; Z. phys. Ch., **126**, 267, 1927.

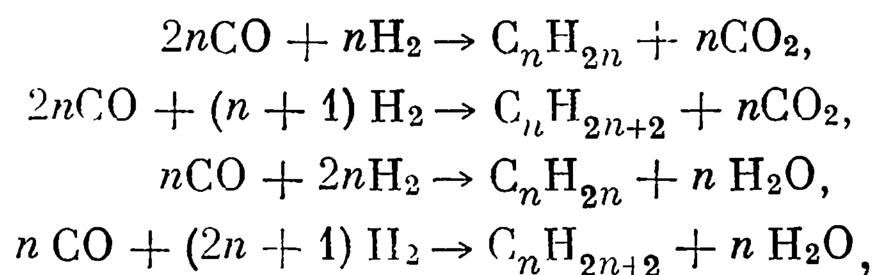
О ПРОМЕЖУТОЧНОМ ОБРАЗОВАНИИ МЕТИЛЕНОВЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Совместно с Я. Т. ЭЙДУСОМ

Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 289—293, 1940

Из Института органической химии Академии наук СССР

Механизм контактного процесса образования бензина из смеси окиси углерода и водорода при атмосферном давлении мало изучен, несмотря на то, что сам процесс получения синтина (когазина) уже стал применяться в промышленности. Уравнения, которые обычно приводятся для выражения этого процесса:



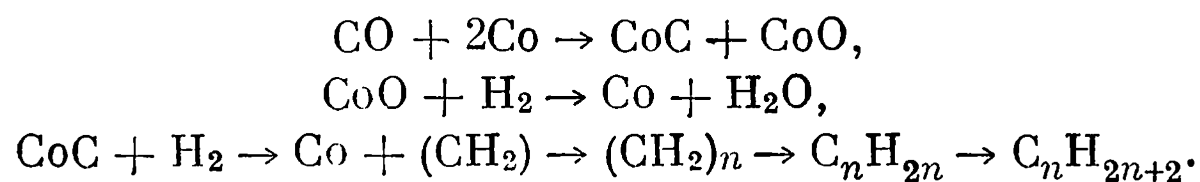
$$2n\mathrm{CO} + n\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n} + n\mathrm{CO_2},$$
$$2n\mathrm{CO} + (n+1)\,\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\mathrm{CO_2},$$
$$n\mathrm{CO} + 2n\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n} + n\,\mathrm{H_2O},$$
$$n\,\mathrm{CO} + (2n+1)\,\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\,\mathrm{H_2O},$$

не дают никакого представления о его химическом механизме.

Уже в своих первых работах Фишер и Тропш [1] выдвинули карбидную гипотезу. Согласно их представлениям, в первой стадии происходит промежуточная реакция образования карбидов из металла контакта (Ni, Co) и углерода окиси углерода. Эти карбиды, неустойчивые при высокой температуре и богатые углеродом, далее разлагаются под действием водорода [2], который вступает в реакцию в активной форме [3]. Возможно, что водород, содержащийся в исходной газовой смеси, предварительно образует гидрид с металлом контакта. Углерод карбида переходит в $\mathrm{CH_2}$-группы, из которых строятся углеводороды.

Доказательства образования свободных метиленовых радикалов у авторов этой гипотезы, однако, не было, и поэтому они считали также возможным наличие в образуемых карбидах готовых углеродных цепей, из которых под действием водорода образуются ближайшие гомологи метана.

Образование углеводородов через промежуточную карбидную стадию и $\mathrm{CH_2}$-радикалы представляли следующими уравнениями [4]:



$$\mathrm{CO} + 2\mathrm{Co} \rightarrow \mathrm{CoC} + \mathrm{CoO},$$
$$\mathrm{CoO} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{Co} + \mathrm{H_2O},$$
$$\mathrm{CoC} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{Co} + (\mathrm{CH_2}) \rightarrow (\mathrm{CH_2})_n \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2}.$$

Взгляды указанных авторов больше склонялись в пользу образования

радикалов с одним атомом углерода после адсорбции на поверхности контакта компонентов исходной газовой смеси. Тем не менее отсутствие экспериментального подтверждения лишало их уверенности в том, что углеводороды образуются в рассматриваемом процессе путем ассоциации CH_2-групп, а не каким-нибудь другим образом, например деструктивным гидрированием возникших высокомолекулярных предельных углеводородов. Образование высших углеводородов на более ранней стадии процесса, по сравнению с низшими гомологами, могло казаться вероятным потому, что они синтезируются из смеси окиси углерода и водорода с выделением больших количеств тепла (около 50 *ккал* на один *г-атом* углерода [5]).

Одибер и Рено [6] получили результаты, в известной степени противоречащие карбидной теории. При восстановлении водородом углеродистых продуктов, получаемых воздействием окиси углерода на контакт, они не получили никаких жидких продуктов.

Позднее карбидная теория получила дальнейшее развитие в работе Крэксфорда [7], пришедшего к выводу на основании своих опытных данных, что при реакции между хемосорбированной окисью углерода и водородом образуются вода и карбид, восстанавливающийся далее в метиленовые группы. Последние в адсорбированном состоянии образуют большие цепи и превращаются в высшие углеводороды (под действием молекулярного водорода) или в метан (под действием адсорбированного водорода).

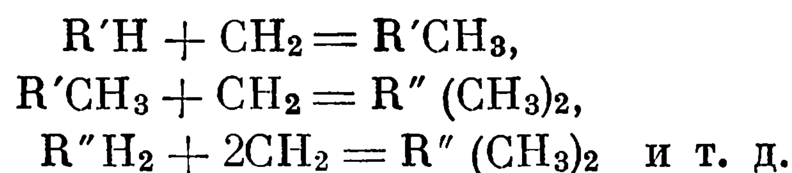
Другая гипотеза, предложенная для механизма этого процесса, принадлежит Эльвинсу и Нэшу [8]. Они считают, что в качестве промежуточных продуктов образуются такие кислородсодержащие соединения, как спирты, из которых дегидратацией и последующей гидрогенизацией могут образоваться углеводороды. Основанием для своей гипотезы эти авторы считают наличие малых количеств органических кислородсодержащих соединений в продуктах реакции. Однако, не имея прямых опытных доказательств, они допускали, что реакции образования углеводородов и кислородсодержащих соединений могут также являться параллельными реакциями. По Фишеру [9] же кислородные соединения получаются исключительно в результате побочных реакций.

Смиз, Хок и Гольден [10] высказали взгляды, аналогичные соображениям Эльвинса и Нэша. Они добавляли к исходной смеси ($CO + H_2$) этилен и получали большое количество кислородных соединений. На основе своих опытов они пришли к выводу, что механизм, по которому образуются углеводороды (с катализатором Co — Cu — MnO), таков, что сначала имеет место соединение окиси углерода и водорода на поверхности катализатора. Полученный комплекс может разлагаться на олефин и воду или же соединяться с другими олефинами, давая кислородные соединения. Последние, в свою очередь, выделяя воду, переходят уже в высший гомолог олефинового ряда, который может далее гидрироваться

в предельный углеводород. По данным этих авторов, крекинг высших углеводородов не играет большой роли в процессе, а полимеризация низших олефинов вовсе не идет.

Эльвинс [11] высказал предположение, что при образовании синтетического бензина (когазина) могут получаться промежуточные соединения типа карбонилов металлов. Основанием для этого послужило появление зеркал из меди на стенках контактной трубки при употреблении Co — Cu — MnO-контакта.

Целью настоящей работы было экспериментальное доказательство промежуточного образования метиленовых радикалов при синтезе углеводородов из смесей $CO : H_2$ при обыкновенном давлении. Допуская возникновение метиленовых групп, можно было ожидать, что при прибавлении к исходной газовой смеси какого-нибудь углеводорода будут иметь место реакции, идущие по уравнениям:



$$R'H + CH_2 = R'CH_3,$$
$$R'CH_3 + CH_2 = R''(CH_3)_2,$$
$$R''H_2 + 2CH_2 = R''(CH_3)_2 \quad \text{и т. д.}$$

(где R′ — одновалентный, R″ — двухвалентный радикал), т. е. будут получаться ближайшие гомологи прибавляемого углеводорода. Этот процесс нельзя проверить на опыте, если будет прибавлен ациклический углеводород, так как в продуктах синтинного процесса имеются алифатические углеводороды с самыми различными молекулярными весами и до сих пор неизвестно, чтобы отсутствовали углеводороды с определенным числом атомов углерода. Иначе обстоит дело с циклическими и, в частности, ароматическими углеводородами, которые, как известно, в синтетическом бензине отсутствуют. Добавлением к исходной смеси $CO — H_2$ какого-нибудь индивидуального циклического углеводорода можно было бы доказать образование CH_2-групп, если в продуктах реакции были бы обнаружены высшие его гомологи. В качестве такого углеводорода нами применялся химически чистый бензол, свободный от толуола и ксилола.

Избранный нами метод находит свое обоснование в работе Н. Д. Зелинского и Н. И. Шуйкина [12], которые наблюдали, что циклогексан в контакте с никелем, отложенным на окиси алюминия, наряду с дегидрогенизацией до бензола и распадом до метана претерпевает в присутствии водорода при 300—350° своеобразное превращение, в результате чего образуются толуол, ксилол, метил- и диметилциклогексаны.

Эти соединения, очевидно, получаются путем метилирования бензола и циклогексана образующимися в результате глубокого распада циклогексана свободными метиленовыми радикалами.

В нашей работе исходная газовая смесь содержала окись углерода и водорода в отношении $CO : H_2 = 1 : 2$ ($CO + H_2 = 98\%$). Она проходила через ряд очистительных склянок с KOH, щелочным раствором пирогал-

лола, содовым раствором железосинеродистого калия и серной кислотой для очистки от CO_2, O_2, H_2S и влаги, освобождалась от возможных примесей органических сернистых соединений путем их контактного деструктивного гидрирования на посеребренном асбесте с последующим удалением сероводорода. Далее газовая смесь проходила через колонки с активированным углем, твердым едким кали и фосфорным ангидридом.

В качестве катализатора применялся сплав Ni — Co — Al, предварительно обработанный натронной щелочью для выщелачивания Al (сплавной катализатор). Размер зерен катализатора 1,5—2,0 *мм*. Катализатор при соблюдении известных предосторожностей (ввиду его пирофоричности) вносился в стеклянную тугоплавкую контактную трубку диаметром 10 *мм*, где он занимал слой длиной 33 *см*. Этот контакт сначала проработал 144 часа в нормальных условиях (без прибавления бензола), после чего он еще был настолько активен, что дал 62 *мл* жидких углеводородов на 1 *м*^{3} исходной газовой смеси при объемной скорости 100 и температуре 190°. Затем с этим катализатором была проведена работа при одновременном прибавлении бензола, причем на каждые 10 *л* газовой смеси приходилось 1—2 *мл* бензола. Процесс проводился при 190° при средней объемной скорости газа 64. В первые 80 час. работы контакт сохранил в основном свою активность, давая в среднем контракцию газа 63,8%. В последующие 25 час. активность упала и средняя контракция газа за этот промежуток снизилась до 37,1%. Рост количеств твердого парафина в продуктах реакции указывал на то, что утомляемость контакта обязана отложению твердого парафина на его поверхности. Газ из реакционной трубки поступал в приемник, где собиралась более высококипящая часть (вода, масло), а затем во второй приемник, где твердой угольной кислотой в спирте вымораживалась более низкокипящая часть (бензин) продуктов реакции. За 100 час. работы было накоплено около 25 *мл* жидких углеводородов (вместе с бензолом). Суммарный продукт (из обоих приемников), отделенный от реакционной воды и высушенный хлористым кальцием, имел показатель преломления n_D^{24} 1,4642. Исходный бензол имел n_D^{24} 1,4965.

Одним из важных моментов настоящей работы является открытие в бензине незначительных количеств толуола в присутствии бензола. Можно было полагать, что количество толуола, если только он будет образовываться, будет настолько мало, что его нельзя будет открыть путем таких обычных реакций, как бромирование в пентабромтолуол или окисление в бензойную кислоту. Действительно, бромированием нам не удалось получить положительных результатов при работе с искусственными смесями бензола и толуола с малым содержанием последнего. В литературе описан метод Райкова и Юркевич [13], по которому производится нитрование углеводородов и последующее открытие нитротолуола в нитробензоле. Этот метод основан на том, что нитротолуол дает с твердым

едким натром желто-коричневое окрашивание, в то время как нитробензол не дает с ним никаких цветных реакций. Однако, как показали Я. Т. Эйдус и Т. Л. Федичкина [14], этот метод основан на ошибочных выводах, так как коричневое окрашивание, приписываемое нитротолуолу, на самом деле вызывается динитротолуолом и динитробензолом, которые всегда имеются в продуктах нитрования бензола и толуола соответственно.

В настоящей работе для открытия толуола в бензоле применялся метод, разработанный Я. Т. Эйдусом и Т. Л. Федичкиной [14] на основе различных цветных реакций, даваемых нитробензолом и нитротолуолом с едким кали. В то время как нитробензол дает с едким кали желто-оранжевое окрашивание, нитротолуол (смесь изомеров) дает зеленовато-голубое, бирюзовое или синее окрашивание, а динитропродукты — фиолетово-коричневое. При совместном присутствии нитробензола, нитротолуола и динитропродуктов образуются три отдельные зоны окрашивания, располагающиеся на поверхности едкого кали одна за другой последовательно. Этот метод дает, как мы убедились, возможность открывать до 0,5% нитротолуола в нитробензоле (соответственно толуола в бензоле). Качественное определение по этому методу производилось следующим образом.

1 *мл* углеводорода нитровался в пробирке 50%-ным (от теоретического) количеством нитрующей смеси. Целью неполноты нитрования являлось избежание больших количеств динитропродуктов, которые снижают интенсивность окраски, даваемой нитротолуолом с едким кали. После прибавления всего количества нитрующей смеси взбалтывали всю массу в течение 5—10 мин. и затем без обычного нагревания на водяной бане пипеточкой отделяли кислый раствор от нитросоединения, промывали последнее в той же пробирке водой, затем слабым раствором соды и снова водой и, наконец, сушили небольшим кусочком безводного хлористого кальция. Полученный нитропродукт, приготовленный таким образом, с помощью маленькой пипеточки прибавляли по стенкам в пробирку, содержавшую твердое тонкоизмельченное едкое кали (высота слоя до 1,5 *см*) и петролейный эфир, покрывавший весь осадок щелочи. Исследованный этим путем исходный бензол дал отрицательную реакцию на толуол. Для анализа на присутствие толуола в продукте реакции бралось 10 *мл* полученных углеводородов, отделенных от воды и высушенных хлористым кальцием, и разгонялось в колбочке объемом на 20 *мл*, снабженной небольшим дефлегматором Вигре, на фракцию до 85°, содержавшую основную массу введенного бензола, и на остаток, который составлял 30—35% от взятого для перегонки количества углеводородов. Последний давал положительную реакцию на толуол. Для качественной цветной реакции достаточно было прибавлять в KOH 4—5 капель (около 0,1 *мл*) полученного нитропродукта. Бензин, полученный без прибавки в контактный процесс бензола, дал отрицательную реакцию на толуол.

Необходимо отметить, что поскольку нами анализировался остаток, кипевший от 85° и выше, возможно, что в нем содержался также и ксилол, так как продукт нитрования последнего (*м*-изомера) также дает с едким кали бирюзовое окрашивание.

Таким образом, полученные результаты показали, что в условиях каталитического синтеза бензина из окиси углерода и водорода со сплавным контактом прибавленный в реакционную трубку бензол частично превращается в толуол (ксилол). Это химическое превращение, очевидно, происходит при воздействии промежуточно образующихся неустойчивых высокоактивных радикалов с одним атомом углерода, т. е. метиленовых радикалов.

28 декабря 1939 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Fischer, H. Tropsch. Ber., 59, 830—831, 1926.
2. F. Fischer, H. Tropsch. Ber., 59, 832—836, 1926.
3. F. Fischer, H. Koch. Brennst.-Ch., 13, 428—434, 1932.
4. F. Fischer. Brennst.-Ch., 11, 489, 1930.
5. F. Fischer, H. Tropsch. Ges. Abh. Kenntn. Kohle, 10, 493, 1930; Я. Т. Эйдус. Усп. хим., 7, 1831, 1938.
6. E. Audibert, A. Rainean. Ind. Eng. Chem., 21, 880—885, 1929.
7. S. R. Craxford. Trans. Faraday Soc., 35, 947, 1939; E. F. G. Herington, L. A. Woodward. Trans. Faraday Soc., 35, 958, 1939; Brennst.-Ch., 20, 319, 1939. S. R. Craxford, E. Rideal. J. Chem. Soc., 1939, 1604.
8. O. C. Elvins, A. W. Nash. Fuel., 5, 263—265, 1926; Nature, 118, 154, 1926.
9. E. Fischer, H. Koch. Brennst.-Ch., 13, 61—68, 1932.
10. D. F. Smith, Ch. O. Hauk, P. L. Golden. J. Am. Chem. Soc., 52, 3221—3232, 1930.
11. O. C. Elvins. J. Soc. Chem. Ind., 46, T, 473, 1927.
12. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР, 3, 255, 1934.
13. P. N. Raikow, E. Urkewitsch. Chem. Ztg., 30, 295, 1906.
14. Я. Т. Эйдус, Т. Л. Федичкина. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 282, 1940.

КОНТАКТНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Совместно с Б. А. КАЗАНСКИМ, А. Л. ЛИБЕРМАНОМ,
И. Б. ЛОСИК, А. Ф. ПЛАТЭ, С. Р. СЕРГИЕНКО

ДАН СССР, **27,** № 5, 444—446, 1940

Из Института органической химии Академии наук СССР

Публикуемые нами работы, выполненные еще в 1938 г., представляют собой дальнейшее развитие изучения контактных реакций, изменяющих химическую природу углеводородов. Работы эти тесным образом связаны с прежними нашими исследованиями, общая сводка которых была дана академиком Н. Д. Зелинским в декабре 1936 г. на сессии Академии наук СССР, посвященной проблемам органической химии, но опубликована в Трудах сессии только в конце 1939 г. [1]. Тогда еще было сказано, что теоретическое знание приводит к выводам, полезным для практических целей. Контактная ароматизация бензиновых и лигроиновых фракций нефти дает нам метод, который позволяет, исходя из неароматических углеводородов, искусственно вырабатывать весьма большие количества ароматики.

Реакции контактной циклизации парафиновых углеводородов за последние годы в текущей химической журнальной и патентной литературе уделяется постоянное внимание. В 1936 г. опубликованы работы Б. Л. Молдавского с сотрудниками [2], затем Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ [3], В. И. Каржева, М. Г. Северьяновой и А. Н. Сиова [4]; в начале 1939 г. появилась статья Коха [5], в которой автор приводит сводку полученного другими исследователями по этому вопросу опытного материала и описывает собственные опыты по проверке уже известных опытных литературных и патентных данных. Во второй половине 1939 г. опубликованы работы Тэйлора и Туркевича [6] и Тэйлора и Гольдвассера [7], в которых авторы касаются преимущественно вопроса о каталитическом превращении *н*-гептана в толуол в присутствии геля окиси хрома, хотя попутно с обсуждением возможного механизма этой реакции сообщают также о своих наблюдениях по каталитической циклизации и других углеводородов, а также по дегидрогенизации в присутствии окиси хрома циклогексена и циклогексадиена, которые могут являться промежуточными продуктами при каталитическом превращении *н*-гексана в бензол. Обсуждению возможного механизма каталитической циклизации парафинов посвящены также сообщения Питкетли и Стейнера [8], с одной стороны, и Хоога с сотрудниками [9], с другой. В этих работах объектами исследования являются парафины и олефины, содержащие 6—8 атомов углерода в молекуле, а катализатором служит окись хрома.

Параллельно с работами, публикуемыми в текущих химических журналах, ежегодно появляется большое число патентов, так или иначе касающихся реакции каталитической циклизации парафиновых углеводородов. В них защищаются различные катализаторы, применимые в этом процессе, преимущественно окислы элементов IV, V и VI групп периодической системы [10], хотя в некоторых патентах имеются указания, что в качестве катализаторов можно применять самые разнообразные соединения, преимущественно соли и окислы, так или иначе связанные с элементами почти всех групп периодической системы [11]. В патентных данных особенно часто фигурирует приготовленная разными способами окись хрома, как катализатор, способствующий дегидрогенизации низших парафинов и циклизации парафиновых углеводородов с шестью и более атомами углерода. Окись хрома способна давать в чистом состоянии весьма значительный эффект в направлении циклизации алифатических углеводородов, но ее активность недолговечна, и при температурах реакции 450—550° она быстро утомляется, покрываясь углистыми продуктами распада углеводородов. Встречаются указания на то, что ее стойкость может быть повышена прибавлением таких металлов, как медь, или анионов — например, фосфат-иона [12], но приводимые экспериментальные данные не оставляют впечатления, что эти добавки действуют особенно эффективно. Из данных некоторых патентов [13], а также из работы Берджина, Гролла и Робертса [14] следует, что окись хрома становится более активной и стойкой, будучи нанесена на «активную» окись алюминия; преимущества такого катализатора стали очевидными на примере дегидрогенизации пропана и бутанов.

К сожалению, имеющиеся в патентах указания отличаются весьма большой неопределенностью и потому не позволяют составить ясного представления о точных условиях применения предлагаемых катализаторов и, в частности, окиси хрома. Из данных, приводимых в опубликованных до сих пор работах, также нельзя заключить с достаточной определенностью, как влияет способ приготовления окиси хрома на ее активность, сколько времени может она работать без регенерации и как снижается при этом ее активность по мере продолжительности работы.

С другой стороны, принципиальная новизна, глубокий теоретический интерес и большая практическая важность реакции непосредственной циклизации парафиновых углеводородов заставляют уделять ей самое пристальное внимание и настойчиво изучать ее экспериментальным путем в присутствии различных веществ.

Нами впервые было показано, что каталитическая циклизация парафиновых углеводородов может происходить на поверхности платины [15] и никеля [16] при 260—350°, причем в присутствии платины при температурах ниже 300° реакция идет, хотя и с малыми выходами ароматического углеводорода, но столь гладко, что скорость ее может быть измерена

кинетически [17]. Продолжая работу по циклизации парафинов, мы, естественно, не могли пройти мимо исследования также и других катализаторов, причем нас особенно интересовал вопрос о продолжительности их каталитического действия, далеко не достаточно освещенный в литературе. Сообщаемый в следующих работах экспериментальный материал получен нами до появления в печати работ Коха, Тэйлора и цитированных выше исследователей.

Поскольку нас интересовал в первую очередь вопрос о продолжительности работы катализаторов, мы взяли в качестве объекта циклизации доступные в больших количествах фракции синтетического бензина (синтина). В состав тех фракций, которые мы применяли для своих опытов, входили парафиновые углеводороды нормального строения, содержавшие от 7 до 10 атомов углерода, и небольшое количество нормальных олефинов (в среднем около 10%). Очевидно, трудно было желать более благодарного материала для исследования, так как синтетическое получение индивидуальных парафиновых углеводородов в нужных нам количествах было бы сопряжено с весьма большими затруднениями. Параллельно с разрешением затронутых выше вопросов мы имели возможность судить о том, насколько возникающие в результате изучаемого контактного процесса изменения химической природы парафиновых углеводородов повышают их топливные свойства и в первую очередь октановое число.

Каталитический крекинг некоторых фракций германского синтина изучался В. И. Каржевым и М. Г. Северьяновой [18], которые пришли к выводу, что наиболее активным контактом является хромовый катализатор, приготовленный особым способом; в присутствии его фракция синтина 80—150°, содержавшая 36,3% непредельных, при 525° и двукратном пропускании через контактный аппарат образовала катализат с 43% ароматических, 22% непредельных и 4,8% нафтеновых углеводородов при незначительном образовании продуктов меньшего молекулярного веса. Октановые числа катализаторов не определялись, и не производилось испытаний катализаторов на длительность работы.

В первую очередь нами была испытана окись хрома, приготовленная осаждением аммиаком из раствора соли трехвалентного хрома. Она очень интенсивно катализирует реакцию циклизации парафиновых углеводородов, но активность ее постепенно снижается, сохраняясь все же, хотя и в очень незначительной степени, в течение свыше 100 час.

Совершенно по-иному ведет себя окись хрома, прокаленная при 750—800°; она сохраняет заметную активность только в течение первых часов работы и через 10—15 час. полностью дезактивируется. Если же на ней, как на носителе, осадить гидрат окиси хрома из раствора его нитрата, то такой катализатор с успехом катализирует реакцию циклизации парафинов и проявляет бо́льшую стойкость, чем окись хрома, приготовленная обычным путем. Полезное влияние носителя на катализатор, состоя-

щий из окиси хрома, проявилось также в ряде контактов, приготовленных нанесением ее на окись алюминия: при содержании всего 7% Cr_2O_3 в таких контактах реакция ароматизации парафинов протекает с достаточным эффектом, и катализатор способен регенерироваться воздухом.

Еще большее влияние носителя на активность и стойкость катализаторов ароматизации парафиновых углеводородов наблюдается в случае контактов, содержащих пятиокись ванадия и двуокись тория. В то время как окись алюминия и пятиокись ванадия сами по себе не вызывают ароматизации парафинов в изученных нами условиях, достаточно прибавить к окиси алюминия 10 и даже 5% пятиокиси ванадия или двуокиси тория, чтобы получить катализатор, способный в тех же условиях вызвать эту ароматизацию в весьма значительной степени. То же следует сказать и об окислах молибдена и урана.

17 марта 1940 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Труды сессии Академии наук по органической химии. Академиздат, 1939, стр. 5—24.
2. Б. Л. Молдавский с сотрудниками. ДАН СССР, **1** (19), 343, 1936; ЖОХ, **7**, 169, 1835, 1840, 1937.
3. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. ЖОХ, **7**, 328, 1937; **9**, 496, 1939.
4. В. И. Каржев, М. Г. Северьянова, А. Н. Сиова. Хим. тверд. топлива, **7**, 282, 559, 1936.
5. H. Koch. Brennst.-Ch., **20**, 1, 1939.
6. H. S. Taylor, J. Turkevich. Trans. Faraday Soc., **35**, 921, 1939.
7. H. S. Taylor, R. C. Goldwasser. J. Am. Chem. Soc., **61**, 1766, 1939.
8. R. C. Pitkethly, H. Steiner. Trans. Faraday Soc., **35**, 979, 1939.
9. H. Hoog et al. Trans. Faraday Soc., **35**, 993, 1939.
10. См., напр., фр. пат. 825860, C. A. **32**, 6665, 1938.
11. См., напр., фр. пат. 782201, Zbl., **1936**, I, 1356.
12. В. И. Каржев с сотрудниками. Ж. прикл. хим., **9**, 269, 1936.
13. Англ. пат. 467470, фр. пат. 814712, Zbl., **1937**, 11, 3994; канад. пат. 374123, C. A., **32**, 5852, 1938.
14. J. Burgin, H. Groll, R. M. Roberts. Oil and Gas. J., **37**, 48, 1938.
15. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. ЖОХ, **7**, 328, 1937.
16. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. ЖОХ, **9**, 496, 1939.
17. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман. ЖОХ, **9**, 1431, 1939.
18. В. И. Каржев, М. Г. Северьянова. Хим. тверд. топлива, **9**, 71, 1938.

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ БУТИЛЕНА В БУТАДИЕН

Совместно с А. А. БАЛАНДИНЫМ, О. К. БОГДАНОВОЙ и А. П. ЩЕГЛОВОЙ

Кауч. и рез., № 4, 4—7, 1941

Из Института органической химии Академии наук СССР

В последнее время как у нас, так и за границей большое внимание уделяется вопросу использования нефтяных газов для получения моторного топлива и синтетического каучука. Американская специальная литература заполнена описаниями [1] различных новых заменителей натурального каучука (НК). США стараются освободиться от импорта НК из тропических стран и создают у себя мощную промышленность СК на основе нефтяного сырья [2]. Советский Союз, как известно, уже давно перешел на СК; однако проблема дальнейшего расширения синтеза каучука из непищевого сырья актуальна и для нас. На важность химического использования нефти указывал еще Д. И. Менделеев. Советский Союз может использовать естественные газы и газы крекинга и пиролиза в отличие от Германии, в которой практически нет своей нефти и где развитие промышленности СК идет другим путем (через ацетилен).

Исследования по разработке способа получения бутадиена и бутилена были начаты почти одновременно и параллельно как у нас (например, работы О. К. Богдановой), так и в Америке [3] и Германии [4]. Исходный бутилен может быть получен дегидрогенизацией бутана и другими способами с использованием природных и промышленных газов. Работы по дегидрогенизации бутана в бутилен, а также по получению бутадиена из бутана дегидрогенизацией бутан-бутиленовых смесей проводятся в нашей лаборатории, и результаты будут вскоре опубликованы.

В настоящей статье мы описываем результаты, полученные нами по каталитической дегидрогенизации бутилена. Разработанный нами способ может быть применен для получения синтетического каучука по следующим схемам:

1. Бутан → бутилен → бутадиен. Исходным веществом является бутан природных газов (или отходов при получении синтина).

2. Бутилен → бутадиен. Используется бутилен — отход действующих заводов СК, крекинга и пиролиза нефти.

3. Этилен → бутилен → бутадиен. Используется этилен тех же производств или же получается из этана естественных газов. Этилен превращается в бутилен каталитической полимеризацией (как показано, например, А. И. Соколовым).

Термодинамический расчет равновесия реакции



$$C_4H_8 \rightleftarrows C_4H_6 + H_2$$

(как для α-, так и для β-*цис* и β-*транс*-форм бутилена) показывает: 1) что дегидрогенизацию бутилена следует стремиться проводить при 550—600° и 2) что этому процессу должно значительно способствовать уменьшение парциального давления исходного бутилена, т. е. разбавление или вакуум. Мы исследовали оба варианта. О дегидрогенизации бутилена при разбавлении CO_2, а также N_2 мы уже сообщали [5]. Активность испытанных нами катализаторов в зависимости от температуры представлена на рис. 1. Особенно активны, как мы видим, катализаторы на основе окиси хрома. Это согласуется с представлениями мультиплетной теории *: поскольку была обнаружена каталитическая стереоизомерия дегидрогенизации циклогексана с реберным расположением циклогексана именно на окиси хрома [7], можно было ожидать каталитического действия окиси хрома и на алифатические углеводороды. Наиболее эффективным среди исследованных нами хромовых катализаторов оказалась окись хрома, приготовленная особым образом (катализатор 11, упомянутый в опубликованной работе [5]). В настоящем сообщении мы более подробно остановимся на процессе дегидрогенизации бутилена в вакууме.

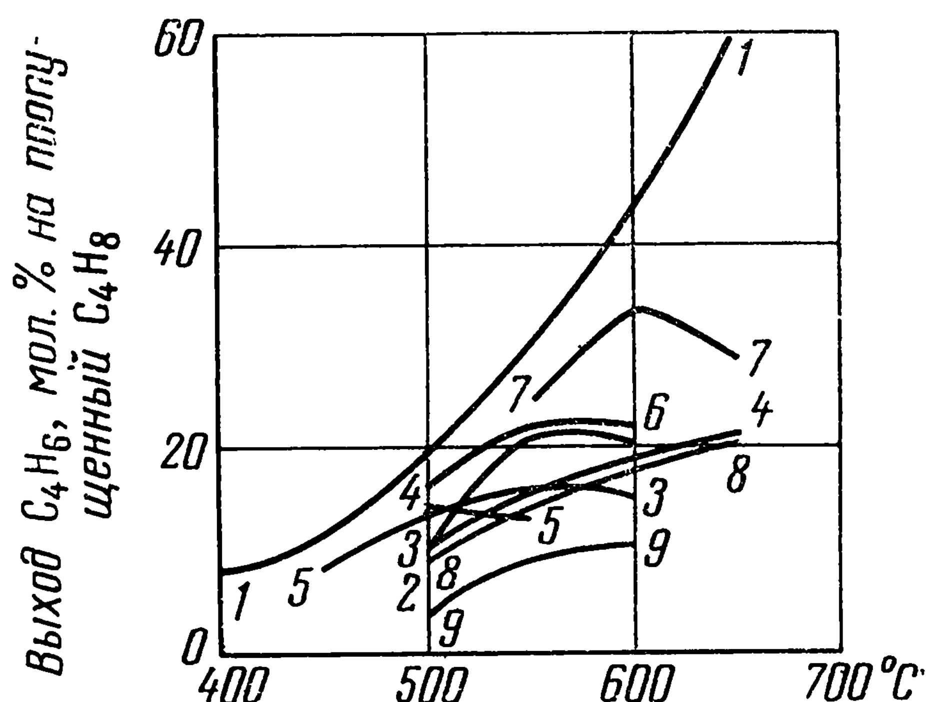


Рис. 1. Активность катализаторов дегидрогенизации бутилена при разбавлении CO_2

1 — кривая равновесия ($p = 0{,}25$ *ат*); *2* — $Cr_2O_3 + 9{,}1\%$ ZnO; *3* — Cr_2O_3 на кизельгуре; *4* — $Cr_2O_3 + 10\%$ CuO; *5* — $Cr_2O_3 + MoO_3$; *6* — Cr_2O_3 на ильмените; *7* — Cr_2O_3, приготовленная особым образом (№ 11); *8* — Cr_2O_3; *9* — $V_2O_5 + Al_2O_3$

Аппаратура и методика работы. Мы работали по проточному методу в приборе, описанном ранее [5], с изменениями, позволяющими вести работу в вакууме: продукты реакции проходили через адсорбер с активированным углем (—70°), и отходящий газ, состоявший в основном из водорода и небольшой примеси метана, собирался отдельно.

Температура измерялась термопарой в слое катализатора. Газовый анализ производился на аппарате Орса — Егера с дополнительными поглоти-

* Согласно мультиплетной теории катализа [6], реагируют те атомы в молекуле, которые соприкасаются с поверхностью катализатора, обычно — с несколькими атомами поверхности (мультиплеты). Определенное значение имеют при этом геометрические факторы — форма и размеры соприкасающихся частей,— которые связаны с энергетическими факторами (через потенциальные кривые).

телями, на аппарате Короткова (поглощение малеиновым ангидридом) и методом бромирования. Все объемы, приводимые далее, приведены к нормальным условиям. Выходы даны в молекулярных процентах.

В качестве катализатора служил хорошо регенерирующийся хромовый катализатор 11 (см. выше). Бутилен применялся такого же приготовления, как и в предыдущей работе (α-бутилен). Опыты проводились при 550—600°. В промежутках между опытами катализатор регенерировался продуванием воздуха.

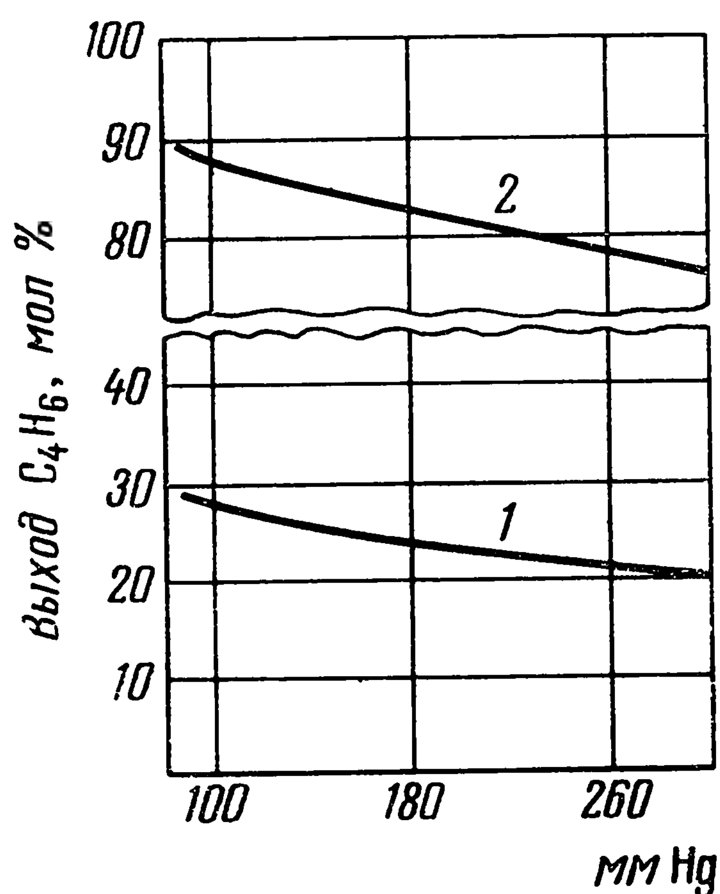


Рис. 2. Выходы бутадиена при дегидрогенизации бутилена в зависимости от давления при работе в вакууме

1 — выход бутадиена на пропущенный бутилен; 2 — выход бутадиена на прореагировавший бутилен

Полученные результаты. Прежде всего для сравнения были проведены опыты по дегидрогенизации бутилена при нормальном давлении и 575°. Как видно из табл. 1, в данных условиях выход бутадиена невелик как на пропущенный (7,4%), так и на разложенный бутилен (46,7%). Несмотря на невысокую температуру около 50% разложенного бутилена приходится на побочные продукты.

Несколько понижая давление (до 510 *мм*), но сохраняя время контакта ($\tau = 0{,}35$ сек.) и температуру (575°) неизменными, имеем приблизительно такой же выход на пропущенный (8,5%), но зато значительно более высокий выход на разложенный бутилен (83,0%). Увеличивая только время контакта τ до 1,5 сек. и оставляя остальные условия неизменными, получаем повышение выхода на пропущенный (12,0%) и понижение выхода на разложенный бутилен (41,0%) при повышении процента суммарного разложения бутилена (с 10,0 до 30,8%).

Гораздо бо́льшие выходы бутадиена получаются дегидрогенизацией при 600° и более высоком вакууме, который, однако, может быть осуществлен в промышленности. Так, при остаточном давлении 280 *мм* рт. ст. выход бутадиена составляет 21,0% на пропущенный и 77,0% на разложенный бутилен. При 180 *мм* получается 24—26% бутадиена на пропущенный и 83—84% на разложенный бутилен. Дальнейшее понижение давления еще сильнее повышает выходы бутадиена — почти до 28% на пропущенный и до 87,5% на прореагировавший бутилен при 100 *мм*.

На рис. 2 изображены графически данные серии опытов при 600° и $\tau = 0{,}70$ сек., что соответствует скорости пропускания 3,8 *кг* бутилена на 1 *л* катализатора в час. Мы видим, что выходы бутадиена на пропущенный

бутилен закономерно возрастают с понижением давления; при этом особенно сильно увеличиваются выходы бутадиена на прореагировавший бутилен.

При том же давлении 180 *мм* и тех же скоростях пропускания ($\tau = 0,7$ сек.) выходы бутадиена на пропущенный бутилен при понижении

Таблица 1

Дегидрогенизация бутилена в вакууме

Температура, °С	Длительность опыта, мин.	Давление, *мм*	Время контакта, сек.	Скорость пропускания C_4H_8, *л/л·час*	Пропущено C_4H_8, молей	Возвращено C_4H_8, молей	Прореагировало C_4H_8		Выход C_4H_6, мол. %	
							молей	%	на пропущенный C_4H_8	на прореагировавший C_4H_8
575	9	760	0,34	3770	0,291	0,244	0,047	16,2	7,4	46,7
575	12	510	0,35	3606	0,420	0,377	0,043	10,3	8,5	83,0
575	20	510	1,49	756	0,146	0,101	0,045	30,8	12,7	41,0
600	30	280	0,72	1520	0,380	0,275	0,105	27,6	21,2	77,0
600	55	185	0,70	1515	0,695	0,459	0,236	33,3	25,7	78,9
600	30	185	0,72	1523	0,381	0,250	0,131	34,0	25,4	75,0
600	28	180	0,71	1543	0,361	0,253	0,108	30,0	25,7	86,9
600	24	180	0,69	1560	0,312	0,223	0,089	28,6	23,9	83,5
600	30	130	0,71	1543	0,386	0,264	0,122	31,7	27,1	85,4
600	24	100	1,73	1485	0,297	0,202	0,095	31,8	27,8	87,6

температуры падают с 25,7% при 600° до 19,0% при 570° и 15,2% при 550°. Состав газа контактирования приведен в табл. 2.

Таблица 2

Состав контактного газа, объемн. % при 600°; $\tau = 0,70$ сек.

Давление, *мм* рт. ст.	C_4H_6	$C_4H_8 + C_3H_6$	C_2H_4	H_2	CH_4	C_2H_6
280	18,2	62,4	0,7	17,1	1,2	0,4
180	20,6	55,3	0,6	19,6	1,5	2,3
180	20,0	59,9	0,6	18,7	0,5	0,3
100	23,0	56,3	0,8	19,4	0,4	0,1

Из нее видно, что основной частью контактных газов являются бутадиен, водород (почти в равных количествах) и непрореагировавший бутилен.

В качестве побочных продуктов образуются небольшие количества этилена, этана и метана. Таким образом, получается газ несложного состава, из которого после отделения водорода и легких углеводородов может быть легко выделен бутадиен, например при помощи медных солей.

Приведенные выше данные показывают, что дегидрогенизация бутилена в бутадиен вполне осуществима и ее можно проводить как при разбавлении, так и при пониженном давлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзоры: М. А. Лурье. Кауч. и рез., № 9, 10, 1940; Ф. И. Яшунская. Там же, № 10, 1, 1940.
2. S. Berkmann, J. C. Morell, G. Egloff. «Catalysis Inorganic and Organic», 1940; G. Egloff. Records Chem. progress, I, N 2, 1—5, 1940.
3. V. Grosse, J. Morell, J. Mavity. Ind. Eng. Chem., **32**, № 3, 1940; S. Normann. Oil and Gas J., **38**, № 48, 9, 1940; патент США 2178584, 1938.
4. I. G. Farbenindustrie. Фр. пат. 840219, 1939.
5. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова. Ж. прикл. хим., **14**, 435, 1941.
6. А. А. Баландин. ЖРХО, **61**, 909, 1929; Усп. хим., **4**, 1004, 1935; Ж. физ. хим., **14**, 1160, 1940.
7. А. А. Баландин, И. И. Брусов. ЖОХ, **7**, 17, 1937; Z. phys. Ch., **34**, 96, 1936.

ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ В РЕАКЦИЯХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОАЛКАНОВ. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Совместно с М. Б. ТУРОВОЙ-ПОЛЯК

Уч. зап. МГУ, **151**, 47—56, 1951

Лаборатория органической химии им. акад. Н. Д. Зелинского и Кафедра органического катализа Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Превращения углеводородных циклов, сопровождающиеся внутримолекулярными перегруппировками, принадлежат к важным вопросам органической химии. Изучение этих превращений представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической стороны. Исследование механизма реакции изомеризации важно для понимания протекающих в природе процессов. Кроме того, такое исследование дает возможность судить об относительной устойчивости циклов.

Если же подобные превращения циклов возможно практически осуществлять в крупном масштабе и получать при этом вещества большей химической ценности, чем исходные, то важность исследования изомерных превращений становится очевидной.

В 1905 г. одним из нас [1] впервые была показана возможность превращения пятичленных цикланов (этилциклопентана) в шестичленные (метилциклогексан) под влиянием брома и бромистого алюминия.

Спустя двадцать лет, в 1924 г. нами была показана возможность пространственного превращения *цис*-гидриндана [2] и *цис*-декагидронафталина [3] в *транс*-формы этих углеводородов. Было показано, что в случае декагидронафталина этот переход осуществляется уже при нормальной температуре [4]; с повышением температуры происходит частичная изомеризация шестичленных колец в пятичленные.

Подобное же превращение наблюдалось и в случае циклогексана. В 1932 г. нами было показано [5], что циклогексан при нагревании в присутствии галоидных солей алюминия изомеризуется в метилциклопентан.

В 1941 г. Ю. А. Арбузов и Н. Д. Зелинский [6] показали, что изомеризацию циклогексана в метилциклопентан в присутствии хлористого алюминия можно осуществлять и в паровой фазе. Лучшие результаты получались в том случае, когда контактирование проводилось в струе сухого хлористого водорода.

В 1937 г. Р. Я. Левина, Ю. К. Юрьев и А. И. Лошкомойников [7] показали, что другой тип бициклических углеводородов, а именно *цис*, *цис*-дициклогексил, под влиянием хлористого алюминия также претерпевает пространственную изомеризацию в *транс*, *транс*-дициклогексил.

При изучении изомерных превращений циклоалканов, протекающих под влиянием хлористого алюминия, удалось установить, что четырех-, пяти-, семи- и восьмичленные цикланы под действием хлористого алюминия в достаточной мере легко изомеризуются в соединения с шестичленным циклом (табл. 1).

Таблица 1

Исходные углеводороды	Продукты изомеризации	Выход продуктов реакции, вес. %. Условия опыта: без нагревания	Выход продуктов реакции, вес. %. Условия опыта: при нагревании до температуры кипения углеводородов
Этилциклобутан [8]	Циклогексан и небольшое количество метилциклопентана	36—37	—
Метилциклопентан [9]	Смесь метилциклопентана и циклогексана	11,4 88,6*	21,5 78,5
Этилциклопентан [10, 11]	Метилциклогексан	92,3	97,0
н-Пропилциклопентан [10, 12]	1,3- и 1,4-Диметилциклогексан	82,7	87,0
н-Бутилциклопентан [10, 13]	1,2,4-Триметилциклогексан	66,2	76,3 80,3**
н-Амилциклопентан [14]	Смесь тетраметилциклогексанов	Реакция не идет	55,00***
Изопропилциклопентан [15]	1,3- и 1,4-Диметилциклогексан	—	84,5
1,2-Диметилциклопентан [16]	Метилциклогексан	—	91,3
1-Метил-2-этилциклопентан [17]	1,3- и 1,4-Диметилциклогексан	—	90,6
1,1-Диметилциклопентан [18]	Метилциклогексан	—	95,0
Циклогептан [19]	»	94,5	94,5
Метилциклогептан [20]	1,3- и 1,4-Диметилциклогексан	100,0	100,0
Этилциклопентан [21]	1, 3, 5-Триметилциклогексан	18—20	82,5
Циклооктан [22]	1,3-и 1,4-Диметилциклогексан	100,0	100,0

* Опыт проводился при 20°.
** Опыт проводился при 100°.
*** Во избежание крекинга опыт проводился при 150°.

Наблюдавшиеся изомерные превращения во многих случаях сопровождались выделением тепла. Это указывает на то, что шестичленные цикланы обладают меньшим запасом энергии, а следовательно, являются более устойчивыми по сравнению с другими цикланами.

В результате этих исследований удалось выяснить, в какой мере строение цикла, длина и строение радикала влияют на реакцию изомеризации, а также выяснить влияние температуры на выход продуктов изомеризации. Было также установлено, что при прибавлении хлористого алюминия к производным циклобутана, циклопентана, циклогептана и к циклооктану реакция начинается сама по себе и сопровождается выделением тепла.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что изученные углеводороды, независимо от строения цикла исходного углеводорода, а также длины и строения входящих в них радикалов, изомеризуются в метилированные производные циклогексана. Выходы продуктов изомеризации в большинстве случаев высоки.

Особого внимания заслуживает изомерное превращение этилциклобутана. В этом случае удалось показать, что процесс изомеризации проходит ступенчато, а именно: изомеризация этилциклобутана в циклогексан проходит через стадию образования метилциклопентана, который, как известно, также изомеризуется в циклогексан.

Таким образом, хлористый алюминий, действуя на разнообразные цикланы, вызывает изомеризацию не только циклической части молекулы, но действует и на боковые цепи, вызывая их перераспределение.

Действие хлористого алюминия на циклогексан и его гомологи (метил-, этил-, 1,1-диметил- и 1,2-диметилциклогексан) резко отличается от действия его на другие циклоалканы.

Изомеризация циклогексана и его гомологов происходит только в результате длительного нагревания с хлористым алюминием. При этом хлористый алюминий не вызывает изомеризации углеводородных колец, а действие его сводится либо к перемещению, либо к перераспределению радикалов. Только в случае циклогексана, как это было указано выше [5], происходит изомеризация, сопровождающаяся сжатием кольца и образованием метилциклопентана.

В табл. 2 приведены результаты действия хлористого алюминия на циклогексан и его гомологи.

Сопоставляя результаты действия хлористого алюминия на сравнительно большой ряд циклоалканов, приходим к выводу о существовании глубокого различия в поведении по отношению к хлористому алюминию. В результате проведенного исследования выяснилось, что система циклогексана является наиболее устойчивой и что под влиянием хлористого алюминия другие циклические системы стремятся перейти в систему с шестью углеродными атомами в цикле.

В связи с этим в 1941 г. нами совместно с. Г. Р. Гасан-Заде [23] изучалось изомеризующее действие хлористого алюминия на бензиновые фракции. В результате этого исследования впервые была установлена принципиальная возможность дополнительной ароматизации бензинов за счет изомеризации входящих в их состав циклопентановых углеводородов.

Таблица 2

Исходные углеводороды	Продукты изомеризации *
Циклогексан	Равновесная смесь, состоящая из 75% циклогексана и 25% метилциклопентана
Метилциклогексан Этилциклогексан	Не изомеризуется
1,1-Диметилциклогексан 1,2-Диметилциклогексан	1,3- и 1,4-Диметилциклогексан и небольшое количество 1,1-диметил- и 1,2-диметилциклогексана

* См. экспериментальную часть.

Несмотря на то что изомерные превращения большинства циклоалканов протекают сравнительно легко и просто, механизм этих превращений до сих пор не выяснен.

В химической литературе этот вопрос обсуждался неоднократно. Некоторые исследователи пытались объяснить механизм изомерных превращений в ряду алициклических соединений образованием нестойких бициклических систем [5, 24]. Однако, поскольку экспериментальные данные о существовании промежуточных бициклических систем отсутствуют, предложенное объяснение механизма изомеризации нельзя считать убедительным.

Если некоторые контактные изомерные превращения можно объяснить специфическими свойствами поверхности катализатора, то изомерные превращения циклоалканов, происходящие в присутствии хлористого алюминия, нельзя объяснить тем же способом. В этих случаях роль хлористого алюминия, по нашему мнению, сводится, по-видимому, к ослаблению межатомных связей, результатом чего является их разрыв, предшествующий реакции изомеризации. Наиболее вероятно предположение о том, что наблюдавшиеся нами изомерные превращения слагаются в каждом отдельном случае из двух последовательных реакций. Размыкается кольцо исходного углеводорода с образованием богатых энергией свободных радикалов, которые затем, благодаря свободному вращению, принимают положение, благоприятное для замыкания в новое, более устойчивое кольцо, в условиях наших опытов шестичленное.

Мы надеемся, что дальнейшее развитие наших работ в области изомеризации циклоалканов позволит прийти к более определенным выводам о механизме этих реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(ВЫПОЛНЕНА ПРИ УЧАСТИИ Н. Ф. ЦВЕТКОВОЙ И Е. Г. ТРЕЩОВОЙ)

1. Изомеризация циклогексана

Выше было указано, что в 1932 г. нами [5] изучалась реакция изомеризации циклогексана в присутствии бромистого и хлористого алюминия. В результате длительного нагревания реагирующих веществ была получена смесь углеводородов, состоявшая из циклогексана, метилциклопентана и углеводорода с т. кип. 68—70°. Последнему была приписана структура диметилциклобутана. Однако этот углеводород в чистом виде выделен не был.

Для исследования продуктов реакции мы пользовались тогда только методом дегидрогенизационного катализа. Имея в настоящее время возможность провести дополнительные исследования методом прецизионной разгонки и методом комбинационного рассеяния света, мы вернулись к этой работе, с тем чтобы точно установить строение и количество углеводородов, получающихся при изомеризации циклогексана хлористым алюминием.

После проведенного в настоящее время исследования мы пришли к выводу, что единственным продуктом изомеризации циклогексана в присутствии хлористого алюминия является метилциклопентан, который в условиях последних наших опытов получался в количестве 24—25%.

Что касается полученной нами в исследовании 1932 г. низкокипящей углеводородной фракции (т. кип. 68—72°), в которой мы предполагали присутствие диметилциклобутана, то она, очевидно, состояла из метилциклопентана с примесью небольшого количества продуктов распада, которые могли образоваться при длительном взаимодействии галоидных солей алюминия с циклогексаном.

В реакцию был введен циклогексан со следующими константами: т. кип. 79° (745 *мм*); d_4^{20} 0,7773; n_D^{20} 1,4226; MR_D 27,68; вычислено для C_6H_{12}: MR_D 27,71. Прибавление хлористого алюминия к циклогексану (1 : 3) не вызывало разогревания реакционной смеси. Реакция проводилась в течение 20 час. при нагревании до 77—78° и непрерывном механическом перемешивании.

Выделения газообразных продуктов в процессе работы не наблюдалось. Отделенный от хлористого алюминия продукт реакции был тщательно отмыт, просушен и перегнан на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. Начало кипения смеси 72,3°, конец кипения 80° (754 *мм*); более низкокипящие продукты не обнаружены.

Таблица 3

Константы	Углеводороды			
	1,3-Диметилциклобутаны		Продукт изомеризации	Метилциклопентан
	цис-форма	*транс*-форма		
Т. кип., °C	60,5 — 60,6 (760 *мм*)	57,5 — 57,6 (760 *мм*)	72,3 (754 *мм*)	71,5 — 72,0 (754 *мм*)
n_D^{20}	1,3933	1,3896	1,4085	1,4095
d_4^{20}	0,7106	0,7016	0,7488	0,7493

Продукт реакции обладал следующими константами: т. кип. 72,3—80°; d_4^{20} 0,7706; n_D^{20} 1,4208.

Для того чтобы установить природу наиболее низкокипящих углеводородов, полученных в результате изомеризации циклогексана, была собрана фракция с т. кип. 72,3 (754 *мм*); d_4^{20} 0,7488 и n_D^{20} 1,4085.

При сравнении констант этой фракции с константами недавно синтезированных Б. А. Казанским и М. Ю. Лукиной [25] 1,3-диметилциклобутанов и константами метилциклопентана [26] (табл. 3) становится очевидным, что единственным продуктом изомеризации циклогексана является метилциклопентан. Тем самым отсутствие диметилциклобутана в продукте изомеризации можно считать доказанным.

Продукт изомеризации циклогексана был дополнительно исследован методом комбинационного рассеяния света. Для сопоставления приводятся спектры циклогексана, метилциклопентана и диметилциклобутанов (табл. 4). Из сопоставления приведенных данных следует, что в спектре продукта измеризации циклогексана обнаружены только линии, характерные для циклогексана и метилциклогептана. Линии, характеризующие диметилциклобутан, не обнаружены. Таким образом, исследование методом комбинационного рассеяния света подтвердило наши выводы о качественном составе продукта изомеризации, сделанные сопоставлением констант.

Количественный состав углеводородной смеси циклогексан — метилциклопентан, образовавшийся в результате изомеризации циклогексана, определялся тремя способами.

1. По экспериментальной кривой зависимости показателей преломления при 20° от процентного содержания в равновесной смеси циклогексана — метилциклопентана [27]. Согласно этой кривой, показателю преломления n_D^{20} 1,4208 соответствует 25% метилциклопентана.

Таблица 4*

Спектр метилциклопентана [26]	Спектр продукта реакции	Спектр циклогексана [26]	Спектры 2,3-диметилциклобутанов	
			цис-форма	*транс*-форма
307 (3); 320 (3); 431 (5);	325 (0,2);	384 (7);	645 (6);	433 (4);
534 (18); 593 (0);	385 (2);	427 (12);	794 (4);	566 (6);
784 (0); 798 (5); 809 (5);	427 (3,5);	802 (250);	853 (10);	883 (10, в);
822 (1); 839 (16; в);	533 (1);	1029 (92);	1108 (8)	943 (4)
849 (16; в) 890 (45);	802 (60);	1158 (16);		
979 (8); 993 (8);	845 (0,5);	1267 (74);		
1012 (9); 1024 (9); 1057 (0);	890 (2, в);	1348 (13);		
1087 (8; в); 1137 (1);	1030 (20, в);	1429 (2);		
1173 (0); 1193 (4);	1085 (3);	1445 (73);		
1221 (4); 1254 (0); 1275 (2);	1158 (2,5);	1466 (2)		
1291 (4); 1305 (4);	1267 (12, в);			
1317 (4); 1352 (4);	1322 (2);			
1446 (39); 1456 (41);	1351 (1,5);			
1474 (10; в)	1427 (1);			
	1443 (10, в);			
	1461 (0,7)			

* Частоты линий даны в *см*$^{-1}$, в скобках — интенсивности линий, измеренные визуально (это относится и к следующим таблицам).

2. Методом дегидрогенизационного катализа (катализатор Ni/Al_2O_3) с последующим удалением бензола титрованным раствором 98%-ной серной кислоты; доказано присутствие в катализате метилциклопентана в количестве 23,5 — 24%.

3. По интенсивности линий спектра продукта изомеризации: содержание циклогексана определялось по линиям с частотами 385, 1158, 1267 *см*$^{-1}$, а метилциклопентана — по линиям 534, 849, 1087 *см*$^{-1}$; в результате исследования спектра было установлено, что в полученной смеси содержится 24—25% метилциклопентана.

Таким образом, циклогексан в результате нагревания с хлористым алюминием при 77—78° изомеризуется на 24—25% в метилциклопентан. Диметилциклобутан в продуктах изомеризации отсутствует.

2. Изомеризация метилциклогексана [114]

Гомологи циклопентана общей формулы C_7H_{14} (этил-[10, 11], 1,2-диметил- [16], 1,1-диметилциклопентан [18]) при нагревании с хлористым алюминием (3 : 1) в течение 20 часов при 100—102° превращаются на 93—97% в метилциклогексан. В связи с этим интересно было выяснить поведение метилциклогексана в аналогичных условиях.

Полученный в результате взаимодействия метилциклогексана с хлористым алюминием углеводород по своим константам почти не отличается от исходного метилциклогексана.

Метилциклогексан: т. кип. 100,2° (746 *мм*); d_4^{20} 0,7689; n_D^{20} 1,4231. Продукт изомеризации: т. кип. 99—100° (740 *мм*); d_4^{20} 0,7681; n_D^{20} 1,4228. Продукт реакции был исследован методом комбинационного рассеяния света (табл. 5).

Таблица 5

Спектр метилциклогексана [26]	Спектр продукта реакции
312 (0, в); 340 (0, в); 408 (14); 446 (23); 546 (21); 770 (99, *s*); 845 (18, *s*); 974 (16); 1033 (31); 1061 (2); 1089 (13, в); 1164 (14); 1205 (8); 1250 (20); 1266 (23); 1306 (11); 1344 (16, д, в); 1365 (2, в); 1443 (34); 1460 (35)	311 (0,5); 339 (0,3); 408 (3); 445 (5); 547 (4); 771 (45); 845 (4); 975 (3); 1034 (18); 1057 (1); 1088 (3); 1164 (8); 1205 (2); 1250 (3); 1267 (6); 1306 (3); 1346 (6); 1359 (1); 1443 (10, в); 1460 (10)

Из полученных данных следует, что метилциклогексан в результате взаимодействия с хлористым алюминием практически не изменился. В его спектре не обнаружено никаких других линий, кроме линий метилциклогексана. Однако этим методом в смесях можно обнаружить только те компоненты, которые содержатся в количестве, превышающем 3—5%. Ошибка же при визуальном определении шести- и пятичленных циклоалканов составляет ±5—10%. Таким образом, если в продукте реакции и содержится небольшое количество пятичленных циклоалканов, оно может быть и не обнаружено методом комбинационного рассеяния света.

В результате дегидрогенизации продукта реакции был получен катализат, который полностью поглотился 98%-ной серной кислотой.

На этом основании можно сделать вывод, что метилциклогексан в условиях наших опытов не претерпел заметного изменения.

Подобный вывод был сделан еще в 1899 г. в работе «О синтезе *о*-диметилгексаметилена» [27]: «Для решения вопроса о том, может ли вообще гексаметиленовое ядро изомеризоваться под влиянием бромистого алюминия, мы нагревали некоторое время бромистый β-метилгексаметилен в запаянной трубке в присутствии бромистого алюминия. Ни этот опыт, ни опыт перегонки указанного бромюра с небольшим количеством бромистого алюминия не дают указаний на возможность изомеризации ядра; обратно был получен бромюр с той же температурой кипения 175—176°, как исходный материал; при восстановлении из него получен метилгексаметилен. Изомеризации ядра, следовательно, нет в этих условиях».

Сравнивая результаты, полученные в настоящей работе, с результатами, полученными при изомеризации гомологов циклопентана состава C_7H_{14} [10, 11, 16, 18], можно предположить, что при реакции этилциклопентан + 1,2-диметилциклопентан + 1,1-диметилциклопентан $\rightleftarrows$ метилциклогексан устанавливается равновесие, на 93—97% сдвинутое в сторону образования метилциклогексана. Проверка полученных экспериментальных данных термодинамическими расчетами в настоящее время неосуществима, так как нет данных по теплосодержанию, энтропии и теплоемкости для пятичленных циклоалканов в жидкой фазе.

3. Изомеризация 1,1-диметилциклогексана, 1,2-диметилциклогексана и этилциклогексана

Гомологи циклопентана общей формулы C_8H_{16} (*н*-пропилциклопентан [10, 12], изопропилциклопентан [15] и 1-метил-2-этилциклопентан [17]) в присутствии хлористого алюминия при 120—130° превращаются в основном в 1,3- и 1,4-диметилциклогексаны. В связи с этим было изучено изомеризующее действие хлористого алюминия на гомологи циклогексана общей формулы C_8H_{16}, в частности на 1,1- и 1,2-диметилциклогексан и этилциклогексан. Указанные углеводороды нагревались с хлористым алюминием (3 : 1) в течение 20 час. при 120—130°.

Продукты реакции после соответствующей очистки перегонялись на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. Константы исходных углеводородов и продуков реакции приведены в табл. 6.

Из данных, приведенных в табл. 6, можно сделать вывод, что в результате изомеризации 1,1-, 1,2-диметилциклогексана и этилциклогексана

получается один и тот же продукт. Для выяснения состава продуктов изомеризации последние были исследованы методом комбинационного рассеяния света. В табл. 7 приводятся спектры исходных углеводородов и продуктов их изомеризации.

Из сравнения спектров табл. 7 следует, что во всех трех случаях получается одна и та же смесь углеводородов, в состав которой входят только шестичленные циклоалканы. Линии, характеризующие пятичленные циклоалканы, отсутствуют. Кроме того, при сопоставлении полученных нами спектров со спектрами индивидуальных углеводородов ряда циклогексана общей формулы C_8H_{16} мы пришли к выводу, что полученные нами углеводородные смеси состоят в основном из 1,3- и 1,4-диметилциклогексана; 1,2- и особенно 1,1-диметилциклогексаны содержатся в них в значительно меньшем количестве.

Для определения количественного содержания 1,3-диметилциклогексана использовались линии спектра: 770(6); 421(4); 546(6); для 1,4-диметилциклогексана — линии 761(4); 374(1,5); для 1,2-диметилциклогексана — линии 499(1,8); 748(1) и для 1,1-диметилциклогексана — линия 705(2).

Таблица 6

Константы	1,1-Диметилциклогексан **		1,2-Диметилциклогексан ***		Этилциклогексан ****	
	Исходный	Продукт изомеризации	Исходный	Продукт изомеризации	Исходный	Продукт изомеризации
Т. кип., °С	119,1—119,2	118—122	127—128	118—122	131,6—131,7	118—122
n_D^{20}	1,4292	1,4228	1,4309	1,4218	1,4330	1,4217
d_4^{20}	0,7820	0,7689	0,7871	0,7689	0,7876	0,7689
MR_D^*	37,01	37,10	36,81	37,01	36,97	37,01

* Для C_8H_{16} вычислено MR_D 36,94.

** 1,1-Диметилциклогексан получен по методике Н. Д. Зелинского и Н. В. Елагиной [28].

*** 1,2-Диметилциклогексан получен гидрированием продажного *о*-ксилола.

**** Этилциклогексан получен гидрированием этилбензола; последний синтезирован из бензола и бромистого этила в присутствии хлористого алюминия.

Таблица 7

Исходный	Продукт изомеризации
Исходный 1-1-диметилциклогексан 300 (1); 323 (3); 356 (1,5); 406 (1,6); 429 (1); 460 (2,5); 556 (3); 706 (30); 776 (0,5, в); 827 (6); 850 (2,5); 918 (1,5); 939 (1,5); 963 (2,5); 986 (1); 1028 (7); 1048 (0,3); 1080 (2); 1091 (0,5); 1150 (1); 1170 (1); 1190 (6); 1246 (2,5); 1266 (5); 1280 (1,5); 1296 (2); 1350 (1); 1440 (10, в); 1466 (5); 2840 (1); 2862 (5); 2885 (1); 2920 (10); 2949 (2)	**Продукт изомеризации 1,1-диметил-циклогексана** 253 (1,3); 276 (0); 295 (0); 322 (1); 357 (0); 374 (2); 413 (1); 421 (4); 446 (2,5, в); 474 (0,5); 498 (1,8); 546 (6); 705 (2); 735 (0,2); 748 (1); 761 (4); 770 (6); 795 (0); 827 (1); 849 (1,6); 930 (0,3); 956 (0,8); 986 (1,3); 1002 (1); 1059 (8); 1080 (1); 1107 (0,5, в); 1168 (4); 1183 (3, в); 1219 (2); 1245 (1,5); 1267 (1,5); 1304 (1, в); 1346 (3, в); 1440 (3, в); 1460 (10)
Исходный 1,2-диметилциклогексан 284 (1); 314 (1); 333 (1,5); 413 (3, в); 439 (1,8) 498 (4); 538 (2); 596 (1,2); 730 (26); 748 (7); 805 (1); 822 (1,5, д, в); 842 (5); 858 (1,3); 879 (1, ф); 921 (1); 950 (4, в); 976 (2); 1007 (8,5); 1054 (2); 1079 (1); 1091 (3, в); 1219 (2,5); 1256 (7); 1296 (2, в); 1317 (1,5); 1346 (3, в); 1440 (10); 1460 (7, в)	**Продукт изомеризации 1,2-диметилциклогексана** 253 (1,5); 322 (0,5); 357 (0); 373 (1,5); 413 (1); 421 (4); 448 (2,5, в); 472 (0,5); 499 (1,8); 546 (6); 704 (1,8); 735 (0); 748 (1); 761 (4); 770 (6); 793 (0); 827 (1); 849 (1,8); 930 (0,5); 956 (0,9); 986 (1,2); 1004 (0,5); 1032 (0,3); 1058 (8); 1080 (1); 1107 (0,8, в); 1168 (3,5); 1183 (2,5, в); 1219 (2); 1245 (1); 1267 (2); 1304 (1); 1346 (3, в); 1442 (3, в); 1460 (10)
Исходный этилциклогексан 327 (0,3); 365 (2,5); 427 (1,5); 442 (1,5); 457 (2); 540 (2); 573 (0,5); 752 (5); 771 (1); 793 (5,5); 821 (0.5); 844 (4,5); 875 (0,5); 912 (1,5, в); 987 (0,3); 1015 (2,5); 1037 (10); 1062 (0,8); 1085 (2,5, ф); 1107 (0,5); 1165 (4); 1194 (1,5, в); 1261 (18); 1290 (1); 1350 (2, в); 1443 (10); 1460 (15)	**Продукт изомеризации этилциклогексана** 253 (1,5); 276 (0,1); 322 (0,5); 357 (0); 374 (1,5); 410 (0,8); 421 (4); 446 (2,5, в); 474 (0,3); 499 (1,8); 546 (6); 706 (1,8); 735 (0,5); 748 (1); 761 (4); 769 (6); 795 (0); 827 (1); 849 (1,5); 930 (0,5); 956 (1); 986 (1,2); 1002 (0,8); 1030 (0,5); 1059 (8); 1080 (1); 1107 (1, в); 1168 (3,5); 1183 (2,5, в); 1219 (1,7); 1245 (1,5); 1267 (1,2); 1304 (1,2в); 1346 (3, в); 1440 (3, в); 1460 (10)

В результате расчетов по указанным линиям выяснилось, что как при изомеризации 1,1-диметилциклогексана, так и при изомеризации 1,2-диметилциклогексана и изомеризации этилциклогексана получается смесь одного и того же состава:

около 58% 1,3-диметилциклогексана;
» 20% 1,4-диметилциклогексана;
» 14% 1,2-диметилциклогексана;
» 6% 1,1-диметилциклогексана.

Сопоставление данных, полученных при изомеризации гомологов циклопентана общей формулы C_8H_{16}, с данными, полученными в результате действия хлористого алюминия на 1,1-диметил-, 1,2-диметилциклогексан и этилциклогексан (C_8H_{16}), дает основание считать, что равновесие между гомологами циклопентана C_8H_{16} и соответствующими углеводородами циклогексанового ряда почти полностью сдвинуто в сторону последних.

Выводы

1. В результате изомеризации циклогексана в присутствии хлористого алюминия (при 77—78°) получается равновесная смесь, состоящая из 75% циклогексана и 25% метилциклогексана; диметилциклобутан в продукте реакции не обнаружен.

2. Метилциклогексан под влиянием хлористого алюминия не претерпевает заметного изменения.

3. В результате изомеризации 1,1-диметилциклогексана, 1,2-диметилциклогексана и этилциклогексана получается одна и та же смесь углеводородов, состоящая по данным спектров комбинационного рассеяния света из:

1,3-диметилциклогексана (примерно 58%);
1,4-диметилциклогексана (» 20%);
1,2-диметилциклогексана (» 14%);
1,1-диметилциклогексана (» 6%).

15 ноября 1950 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, И. Паппе. ЖРХО, 37, 625, 1905.
2. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Ber., 62, 1658, 1929.
3. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Ber., 58, 1292, 1925.
4. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Ber., 65, 1299, 1932.
5. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. ЖОХ, 2, 666, 1932.
6. Ю. А. Арбузов, Н. Д. Зелинский. ДАН, 30, 716, 1941.
7. Р. Я. Левина. Ю. К. Юрьев, А. И. Лошкомойников. ЖОХ, 7, 347, 1937.
8. М. Б. Турова-Поляк, М. Ю. Лукина. ЖОХ, 18, 179, 1948.
9. М. Б. Турова-Поляк, Н. Б. Барановская. ЖОХ, 9, 429, 1939.
10. М. Б. Турова-Поляк, Н. П. Егорова, Е. Н. Петрова. ЖОХ, 16, 825, 1946.
11. М. Б. Турова-Поляк, З. Макаева. ЖОХ, 9, 1279, 1939.

12. М. Б. Турова-Поляк, О. И. Полякова. ЖОХ, **9**, 233, 1939.
13. М. Б. Турова-Поляк, А. Ф. Кошелев. ЖОХ, **9**, 2179, 1939.
14. М. Б. Турова-Поляк, Г. А. Тарасова. ЖОХ, **10**, 172, 1940.
15. М. Б. Турова-Поляк, Т. А. Словохотова. ЖОХ, **10**, 1435, 1940.
16. М. Б. Турова-Поляк, Е. В. Всеволожская. ЖОХ, **11**, 824, 1941.
17. М. Б. Турова-Поляк, И. Гурвич, Н. Егорова. ЖОХ, **17**, 137, 1947.
18. М. Б. Турова-Поляк, В. А. Адамова, Е. Г. Трещова. Вестн. МГУ, № 6, 55, 1950.
19. М. Б. Турова-Поляк, Ф. П. Сидельковская. ЖОХ, **11**, 817, 1941.
20. М. Б. Турова-Поляк, П. Л. Раппопорт. ЖОХ, **13**, 353, 1943.
21. М. Б. Турова-Поляк, Е. Н. Петрова. ЖОХ, **16**, 829, 1946.
22. М. Б. Турова-Поляк, К. Ю. Новицкий. ЖОХ, **14**, 337, 1944.
23. М. Б. Турова-Поляк, Н. Д. Зелинский, Г. Р. Гасан-Заде. ДАН СССР, **32**, 550, 1941.
24. L. Ruzicka, C. Seidel. Helv. Chim. Acta, **19**, 424, 1936.
25. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина. ДАН СССР, **65**, 693, 1949.
26. П. А. Бажулин. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 9.
27. Н. Д. Зелинский, А. В. Генерозов. ЖРХО, **31**, 406, 1899.
28. Н. Д. Зелинский, Н. В. Елагина. ДАН СССР, **73**, 705, 1950.

ХИМИЯ НЕФТИ





Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и С. С. НАМЕТКИН
(Санаторий «Узкое», 1946 г.)

ОБ ИЗБИРАТЕЛЬНОМ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ КАТАЛИЗЕ [115]

(В сотрудничестве с А. ГЕРЦЕНШТЕЙН и В. ДОБРОХОТОВЫМ)

ЖРХО. 45, 52—55, 1913

Недавно [1] мною было показано, что каталитическое разложение гексаметилена и метилгексаметилена под влиянием палладия и платины характерно именно для шестичленного ядра. Пентаметиленовые углеводороды по крайней мере при температуре не выше 300° совершенно не дегидрогенизируются в указанных условиях. Это отношение резко и определенно отличает пяти- и шестичленные кольца. Тогда еще я обратил знимание, что этой особенностью можно воспользоваться для отделения пентаметиленовых углеводородов от гексаметиленовых в их смеси, превратив последние путем катализа в углеводороды ароматические.

Насколько приложим предлагаемый метод для решения таких вопросов, видно из следующих опытных данных.

Катализ смеси метилпентаметилена и гексаметилена

Для опыта были взяты вполне чистые препараты названных углеводородов, и смесь их, состоящая из равных объемов метилциклопентана (5,3 *мл*) и циклогексана (5,3 *мл*), подвергнута дегидрогенизационному катализу под влиянием платиновой черни при 300°. Уже после первого пропускания смеси над платиной выделилась главная масса водорода гексаметилена. После третьего контакта в смеси с катализатором отщепление водорода прекратилось. Всего собрано было 3250 *мл* водорода (93,4%) вместо 3536 *мл* ожидаемых по теории в том случае, если бы весь гексаметилен, взятый в реакцию, превратился в бензол. Несомненно небольшая часть гексаметилена улетучилась во время работы, и этим объясняется несколько меньшее количество собранного водорода. Полученный в приемнике продукт дегидрогенизации обладал отчетливым запахом бензола.

Для отделения метилпентаметилена от бензола, образовавшегося в результате катализа вышеуказанной смеси углеводородов, нет надобности прибегать к дымящей серной кислоте, применения которой я избегал, чтобы не разрушить хотя бы отчасти пентаметиленовый углеводород, а достаточно имеющуюся смесь обработать 2—3 раза серной кислотой несколько большей крепости, чем обычная серная кислота. Для данной цели оказывается весьма пригодной серная кислота, приготовленная смешением двух объемов концентрированной кислоты (уд. вес 1,84) с одним объемом слабодымящей кислоты, содержащей 7% ангидрида (так называемая кислота Кьельдаля). Такая серная кислота очень легко уже при обыкновенной температуре связывает ароматический углеводород, остав-

ляя совершенно неизмененным углеводород полиметиленовый. Этим приемом нам удалось после поглощения бензола серной кислотой из смеси, подвергнутой катализу, выделить в чистом виде неизмененный метилпентаметилен, который после перегонки над натрием показал т. кип. 72—73° (775 *мм*); d_4^{20} 0,7444 и n_D^{22} 1,4055. Взятый первоначально в смесь синтетический метилпентаметилен имел очень близкие к приведенным константы. Явление «избирательного катализа» может иметь, кроме чисто теоретического интереса, еще и практическое значение в дальнейшей его разработке и приложении к обширной области нефтяных углеводородов. Избирательный катализ, я надеюсь, позволит лучше и полнее разобраться в сложной природе нефтяных углеводородов, так как в нем мы имеем новый и надежный метод, позволяющий решать вопросы, насколько та или другая нефтяная фракция индивидуальна и насколько в ней преобладает гексаметиленовый или пентаметиленовый цикл.

Важно было еще выяснить, способны ли и другие циклы подвергаться дегидрогенизационному катализу в присутствии платины или палладия. Пока исследован в этом отношении гептаметилен; этот препарат, приготовленный нами, имел т. кип. 117,5—118,5° (762 *мм*) и $n_D^{22,5}$ 1,4412. При контакте с платиновой чернью (300°) гептаметилен совершенно не отщепляет водорода, т. е. так же устойчив в этих условиях, как и углеводороды циклопентанового ряда.

Катализ нефтяной фракции 102—104° (бакинская нефть)

Ее удельный вес и показатель преломления выражались такими величинами: d^{18} 0,7647 и n^{18} 1,4215. 30 *г* этой фракции * подвергнуты дегидрогенизации катализом (Pt) при 300°, причем освободилось 9000 *мл* водорода, т. е. 40% теоретического количества, если предположить, что вся фракция состояла из метилгексаметилена. Продукт катализа после фракционированной перегонки над натрием разделился на две части: 1) 104—105° и 2) 105—107°. Последняя содержала большое количество толуола, что было доказано легким превращением ее в динитротолуол. Первая часть вновь катализировалась, из нее еще было выделено около 300 *мл* водорода. После обработки полученного из нее конденсата серной кислотой указанной крепости, связавшей ароматический углеводород, оставшийся продукт был промыт, высушен и перегнан над натрием: т. кип. 101—102,5° (747 *мм*); d_4^{20} 0,7488 и n_4^{20} 1,4101. Запах приятный — чистого нефтяного углеводорода.

* Перед катализом данную нефтяную фракцию необходимо обработать для очистки серной кислоты указанной крепости и перегнать над натрием, так как присутствие некоторых непредельных углеводородов и следы посторонних веществ быстро ослабляют катализирующее действие платины и палладия.

Анализы: I. 0,1302 *г* вещ.: 0,4081 *г* CO_2; 0,1689 *г* H_2O
II. 0,1084 *г* вещ.: 0,3391 *г* CO_2; 0,1420 *г* H_2O
Найдено %: I. C 85,48; H 14,51
II. C 85,31; H 14,65
C_7H_{14}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

Из этих данных, углеводород, выдержавший контакт с катализатором при 300°, циклического характера, но не гексаметиленового ряда. Удельный вес и показатель преломления его сильно уменьшились сравнительно со взятым в катализ углеводородом и с константами синтетического метилгексаметилена (d_4^{20} 0,7694 и n_D^{20} 1,4237). Принимая это во внимание, можно пока сделать вывод, что изолированный нами естественный углеводород по химической своей природе принадлежит к производным циклопентана (этилциклопентан?) или циклобутана. Выяснением циклической природы этого углеводорода я занят в настоящее время.

Катализ нефтяной фракции 100—100,5° (испр.) (бакинская нефть)

Эта фракция получена после предварительной обработки несколько раз серно-азотной смесью так называемого нефтяного гептанафтена; она имела d^{18} 0,766 и n_D^{20} 1,4210.

22 *мл* этого углеводорода выделили путем катализа платиной при 300° 6400 *мл* водорода, что отвечает 50% вошедшего в реакцию углеводорода C_7H_{14}. Так как дальше дегидрогенизация не шла, то образовавшийся толуол был отделен взбалтыванием на холоду с серной кислотой, как сказано выше, а оставшийся углеводород промыт водой и высушен хлористым кальцием. После перегонки над натрием он температуры кипения не изменил (100—101°), но остальные константы его были другие: d_4^{18} 0,7490 и n_D^{18} 1,4142. И в этом случае замечаем сильное падение удельного веса и лучепреломления. Предварительным анализом было установлено, что взятая в дегидрогенизацию нефтяная фракция отвечает составу C_nH_{2n}.

Таким образом, тот углеводород, который остался в силу пассивного своего отношения к катализу, должен быть также циклическим, по крайней мере в главнейшей своей части, но без примеси метилгексаметилена.

Итак, нефтяной гептанафтен с т. кип. 100—100,5°, обработанный предварительно серно-азотной смесью, после катализа оставил углеводород с приблизительно таким же удельным весом и показателем преломления, как и гептанафтен, несколько выше кипящий (102—104°) и не подвергнутый предварительному очищению серно-азотной смесью.

Работа эта в главной части произведена в лаборатории органической химии Московского университета в 1911 г. и закончена в Центральной химической лаборатории Министерства финансов в Петербурге в 1912 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber.. 44, 3124, 1911; ЖРХО, 43, 1220, 1911; 44, 275, 1912[116].

О БЕНЗИНИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ [117]

Статья 1

Нефт. и сланц. хоз., 1, № 9—12, 8—15, 1920

Вопрос о том, возможно ли такие нефтяные продукты, как, например, соляровое масло и мазут, превратить в углеводороды с меньшим удельным весом и с более низкой температурой кипения путем той или иной их переработки, был два года тому назад поставлен Главным морским хозяйственным управлением, которое к посильному его разрешению обратилось ко мне в конце сентября 1918 года.

Ввиду острого недостатка в бензине разрешение этого вопроса становилось спешным, и соответственные опыты были поставлены немедленно.

Проще всего, казалось, данную задачу можно было бы разрешить, подвергая пирогенетическому разложению тяжелые нефтяные масла.

И действительно, разложением солярового масла и мазута, как показали опыты, поставленные тогда же, в октябре 1918 года, в заведываемой мною лаборатории Московского университета, можно получить суррогат бензина в выходах довольно значительных. Бензин этот в отличие от природного, рафинированного на нефтеперегонных заводах продукта, называют потому суррогатом, что он не состоит исключительно из предельных углеводородов, а содержит некоторое количество непредельных и ароматических углеводородов.

Опыт показал, что обработкой 0,5% крепкой серной кислоты этот искусственный суррогат бензина удается в значительной степени рафинировать, т. е. понизить в нем содержание непредельных соединений; такое рафинирование сопряжено с потерей 6—8% взятого в обработку кислотой бензина. При рафинировании этого бензина такими малыми количествами серной кислоты конечно нельзя удалить всех непредельных соединений, но при такой обработке удаляются, уплотняясь, те из непредельных углеводородов, которые отличаются меньшей химической устойчивостью, большей подвижностью. Таким образом, из общей массы полученного «бензина» уплотняются те формы угловодородов, которые, сохраняясь в нем, обусловливали бы с течением времени его окисление кислородом воздуха и осмоление. Те же непредельные углеводороды, которые не уплотнились под влиянием взятых небольших количеств серной кислоты, остаются в «бензине» и, как более стойкие соединения, не изменяются при хранении продукта, оставляя его месяцами и годами совершенно прозрачным (образцы такого «бензина» хранятся у меня в лаборатории).

Не подлежит сомнению, что для многих целей будет пригоден рафинированный указанным приемом пирогенетический бензин.

Условия разложения солярового масла и мазута высокой температурой для выработки суррогата бензина должны отличаться от тех температурных условий, которыми надо пользоваться для пирогенетического разложения нефти и ее продуктов с целью получения ароматических углеводородов (бензола, толуола). Температура разложения должна быть значительно ниже, чем при ароматизации нефти.

Наиболее благоприятной для бензинизации солярового масла и мазута температурой является 550—600°.

Вторым фактором, обусловливающим благоприятное течение бензинизации, является скорость, с которой пропускается соляровое масло или мазут через реторту. Время, в течение которого молекулы тяжелых углеводородов находятся в гозообразной форме при указанной температуре, есть весьма важный момент для успеха дела. Мы работали с такой скоростью, которая отвечала проведению через рабочее пространство реторты емкостью в один кубический метр 250 *г* солярового масла в один час.

Третий фактор, также влияющий на течение процесса разложения, это — материал, из которого построена реторта (железо, медь, шамот или кирпич).

Четвертым фактором является то или иное контактное вещество, которое полезно вводить в реторту.

Пятым фактором, очень важным, надо признать совершенно *равномерное нагревание* находящихся в печи реторт.

На соответственное устройство печи и на способ обогревания реторт необходимо обращать самое серьезное внимание при всех пирогенетических разложениях. Нагревание необходимо вести мягким, не «колючим» пламенем, что имеет значение не только для самого процесса бензинизации, но и для долговременной службы реторт.

Все эти условия должны быть соблюдены и при ведении процесса в заводском размере.

Лабораторные опыты привели к следующим результатам. Разложением «одним ударом» (так я называю однократное прохождение через нагретую реторту нефтяного продукта) удается получать от 20 до 25% сырого бензина с т. кип. 35—150° при уд. весе 0,77—0,80.

Одновременно с бензином образуется, как второй полезный продукт, фракция с т. кип. 150—250°, отвечающая керосину. Этой фракции получается от 10 до 15%. Таким образом, уже однократным проведением через реторту можно получить от 30 до 40% бензиновой и керосиновой фракции, считая на разложившееся соляровое масло или мазут.

При дальнейшем испытании наиболее благоприятных условий «бензинизации» нефтяных продуктов пирогенетическим их разложением можно надеяться повысить выход на бензиновую и керосиновую фракции соответственно до 35 и 20%.

Побочными продуктами разложения являются газы, пек и кокс, а также тот остаток солярового масла, который остается в колбе или котле после отгонки более летучих частей и перегоняется выше 250°. Остаток этот представляет очень мало измененное действием высокой температуры исходное взятое в разложение масло.

Что касается материала реторт, то неоднократными прежними опытами моими выяснилось, что разложение нефти или ее продуктов как при более низкой температуре (бензинизация), так и при более высокой (ароматизация), лучше всего вести в медных ретортах и фарфоровых трубках. В заводской работе фарфор можно заменить шамотом, а шамот — кирпичом. Медь имеет значительные преимущества перед железом. Она обладает большей теплопроводностью и большей устойчивостью, чем железо. Последнее легко карбонизируется при повышенной температуре продуктами разложения, разъедается углем. Однако, принимая во внимание дороговизну меди в настоящее время, а также то обстоятельство, что при «бензинизации» требуется более низкая температура, чем при ароматизации, можно пользоваться и железными ретортами.

В последних вели в 1916—1917 гг. в Баку, несмотря на многие отрицательные стороны их, ароматизацию нефти.

При заводской установке «бензинизации» трубчатые реторты можно взять довольно больших размеров, примерно 8 футов длины при 12—14 дюймах в диаметре. Такая реторта будет иметь емкость рабочего пространства около 230 *л* и даст возможность в один час провести через нее до трех пудов солярового масла или мазута. Такие количества нефтяных продуктов в означенную единицу времени мне удавалось проводить через реторту с хорошим пирогенетическим результатом при опытах ароматизации, произведенных в 1916 г. на показательном заводе А. М. Бенкендорфа в Балаханах. Нет сомнения, что в таких количествах и с тем же темпом, но при более низкой температуре, можно вести и бензинизацию.

Нужно заметить, что поставленные мною опыты по бензинизации нефтяных продуктов не представляют собой так называемого крекинг-процесса, разработанного в Америке, при котором нефтяные остатки для выработки из них бензина и керосина подвергаются продолжительному слабому нагреванию при обыкновенном давлении или более высокому нагреванию при повышенных давлениях.

Работать с высоким давлением в ретортах в наших условиях и в настоящее время не приходится; кроме того, надо принять во внимание, что русская нефть, богатая циклическими формами, по химической природе своей резко отличается от пенсильванской нефти, которая вообще легче распадается под влиянием нагревания на простые более подвижные молекулы углеводородов. В этом отношении русская кавказская нефть обладает большей устойчивостью, а потому и приемы разложения для бензинизации ее должны быть другие.

Таким образом, пока возможное решение поднятого Главным морским хозяйственным управлением вопроса об утилизации имевшихся запасов солярового масла и мазута для превращения их в суррогаты бензина мы имеем в произведенных опытах, которые сводятся к разложению этих масел быстрым или, иначе говоря, коротким «температурным ударом» при обыкновенном давлении.

Выше было указано, что среди факторов, способствующих «бензинизации» нефтяных продуктов, важную роль может сыграть то или иное контактное вещество, вводимое в реторту. Таким наиболее удобным, дешевым и легко доступным контактным материалом, казалось, мог бы быть хорошо обожженный, с сильно выраженной пористостью, активированный древесный уголь. Опыт подтвердил это предположение. Такая контактная масса понижает температуру разложения на 100° и, вследствие этого, механизм ароматизации нефтяных углеводородов, сопровождающийся выделением водорода (дегидрогенизацией), по существу вредный для процесса бензинизации, идет менее интенсивно, а равно в меньшей степени совершается коксование, что дает большой выход на бензиновый суррогат. Более простые формы углеводородов, происшедшие путем расщепления нефтяных масел, удерживаются, благодаря присутствию в реторте контактной пористой углистой массы, от глубокого разложения и дегидрогенизации, ведущей к образованию ароматических углеводородов.

Работая в означенных условиях, нам удавалось, ведя разложение солярового масла при 470—500° в железной, а лучше в медной реторте, получать конденсат (летучий продукт разложения), который при разгонке давал до 38% бензина, считая на разложившееся масло, с т. кип. 35—150°, при удельном весе 0,758, значительно меньшем, чем в том случае, как выше указано, когда разложение ведется без контактной массы.

Кроме того, из полученного конденсата выделено было 11% керосиновой фракции, переходящей в пределах 150—250°. Газообразные продукты разложения, кокс и пек, все вместе взятые, составляют 22%. Остаток, около 30%, кипящий выше 250°, представляет неразложившееся мало измененное соляровое масло, которое может быть вновь пущено в разложение.

Фракция 35—150° суррогатного бензина, отобранная при первой перегонке полученного разложением конденсата и не рафинированная серной кислотой, имеет золотистый цвет и не изменяется при сохранении в закрытом сосуде.

Состав этого бензина на основании произведенного мною анализа таков: углерода 88,47% и водорода 11,65%, что показывает, что к нему примешаны все же еще ароматические углеводороды, хотя и не в преобладающем количестве. Анализ показывает, что последних в нем содержится около 50%, остальное количество приходится на парафиновые, циклические и непредельные углеводороды. Тем не менее, продукт этот, как сур-

рогат бензина, может быть пригоден для механизмов с внутренним сгоранием, даже без предварительной обработки его серной кислотой.

После обработки 0,5% серной кислоты и щелочью бензин этот становится совершенно бесцветным, имеет характерный приятный запах, указывающий на присутствие в нем парафиновых и ароматических углеводородов. Как очищенный, так и без предварительной очистки его серной кислотой полученный бензин был испытан как топливо, на дизелях мотоциклета и дал хорошие результаты: легко и быстро воспламенялся, механизм работал без перебоев, и нагар на свечах цилиндров не имел сажного налета, а покрыт был очень тонким блестящим слоем углистой массы. Последнее обстоятельство, т. е. неполное сгорание, делало данный суррогат бензина тем не менее недостаточно совершенным; он оказался более высокопроцентным по содержанию в нем углерода, чем это было желательно.

Принимая во внимание, что для более тонких механизмов с внутренним сгоранием топлива (механизмы авиационные) важно было бы иметь искусственный бензин, который по возможности приближался бы по своим свойствам к природному бензину, более богатому водородом и с меньшим содержанием углерода, пришлось задачу получения искусственного бензина из нефтяных продуктов не считать разрешенной в требуемом смысле и поискать новых путей для ответа на поставленный вопрос.

Разложение нефтяных масел хлористым алюминием

В научной и научно-технической литературе имеются уже с давнего времени некоторые указания, что хлористый алюминий действует при известных условиях разлагающим образом на углеводороды, содержащиеся в керосиновой фракции кавказской нефти. Так, Г. Г. Густавсон [1] констатировал, что в присутствии бромистого алюминия, а также хлористого алюминия — с первым он главным образом и работал,— под влиянием бромистого водорода, интенсивно вводимого в нефтяной углеводород керосиновой фракции, последний разлагается с выделением газообразных углеводородов предельного характера и одновременным образованием углеводородобромистого соединения состава $C_4H_8 \cdot AlBr_3$.

Фридель и Горже [2] заметили, что хлористый алюминий очень сильно действует разлагающим образом на американский петролеум и бесконечно слабее действует на бакинский петролеум, взятый в тех же фракциях. В последнем случае наблюдается очень слабое выделение газов. Фридель, между прочим, говорит, что хлористый алюминий, повидимому, очищает петролеум. Далее, их же наблюдения показали, что гексан при нагревании до 100° разлагается хлористым алюминием на пентан и бутан. Следовательно, и без участия свободных галоидоводородных кислот, присутствие которых Густавсон находит необходимым для

расщепления более сложных форм углеводородов на газы и углеводородобромистый алюминий, может происходить разложение некоторых сортов петролеума и отдельно взятого углеводорода (гексана). В зависимости от химической природы углеводородов, составляющих петролеум, последний будет стойким или нет по отношению к хлористому алюминию. На очищающее действие хлористого алюминия обращает внимание и Хейслер [3]; он нашел, что непредельные углеводороды и сернистые соединения легко удаляются из легких фракций нефти непродолжительным кипячением их с 0,5—1% хлористого алюминия.

В связи с моими работами, частью уже опубликованными в журнале РФХО за прошлые годы, а частью ждущими еще своей очереди для появления в печати, над превращениями полиметиленовых циклов как синтетических, так и природных нефтяных, протекающими под влиянием хлористого алюминия, мною совместно с В. А. Смирновым было исследовано отношение хлористого алюминия к определенному, по возможности индивидуальному, нефтяному углеводороду *циклического характера*, именно к так называемому гептанафтену C_7H_{14}. Этот углеводород, хорошо выфракционированный из бакинского бензина, кипящий при 101°. уже при обыкновенной температуре в присутствии хлористого алюминия начинает распадаться на более простые газообразные формы, а при температуре около 100° и несколько выше разложение это идет до конца. Главным и почти единственным газообразным продуктом этого распада является, как оказалось, изобутан $(CH_3)_2CHCH_3$, т. е. предельный парафиновый углеводород.

Механизм этой реакции представляет глубокий интерес. Характерной особенностью хлористого алюминия является то обстоятельство, что, дробя сложную молекулу углеводорода на более простые осколки и частицы, он насыщает их при этом водородом (гидрогенизирует) до предела. Картина процесса такова: из C_7H_{14}, с одной стороны, возникает C_4H_{10} (изобутан), а с другой — образуется одновременно более сложный продукт уплотнения, в сильной мере обедненный водородом (дегидрогенизированный).

Только что указанное отношение хлористого алюминия к гептанафтену побудило меня испытать действие этого хлорида на соляровое масло и мазут в надежде, что эти продукты, как состоящие из более сложных углеводородов, но близкие к полиметиленам и генетически с ними связанные, будут, подобно гептанафтену, вести себя по отношению к хлористому алюминию и, наряду с газообразными осколками разложения, дадут и такие формы, которые будут жидкими при обыкновенной температуре, менее сложными, чем в исходном материале и, вероятно, предельными по своему химическому характеру, судя по аналогии с описанным опытом над гептанафтеном.

В случае положительного решения этого вопроса можно было бы, таким образом, из солярового масла и других нефтяных производных полу-

чать такой продукт разложения, который, будучи отделен от газов и высококипящих частей, представлял бы ту смесь углеводородов, которая близка была бы по своей химической природе к натуральному бензину.

Опыт подтвердил такое ожидание: хлористый алюминий оказался очень активным реагентом по отношению к высококипящим тяжелым нефтяным маслам.

Реакция протекает при невысокой температуре, начинается при 150°, около 200° идет очень энергично и заканчивается, в случае солярового масла, когда температура внутри ингредиентов смеси достигает 300°.

Во все время процесса разложения выделяются газы, но не в большом количестве, и летучие углеводороды с т. кип. от 25 до 180°, которые через холодильник, соединенный небольшим дефлегматором с медным кубом или стеклянной колбой, где ведется реакция, собираются в охлажденный приемник.

Как газы, так и жидкие легко летучие углеводороды оказались и здесь, подобно опыту с гептанафтеном, предельными формами. Они пассивно относились к брому и перманганату и очень напоминали по своим свойствам и запаху углеводороды, входящие в состав бензина и лигроина.

Справка в технической литературе показала, что еще в 1877 г. появился английский патент Абеля [4], в котором говорится, что «хлористый алюминий и другие хлориды, взятые в количестве от 5 до 20 процентов в реакцию с петролеумом, при температуре от 100 до 600°, превращают последний в газ, легкие масла и тяжелые парафиновые масла; серусодержащие масла освобождаются при этом от серы. Таким образом, в этих условиях происходит глубокий процесс разложения петролеума». Процесс этот, однако, не обращал на себя внимания в технике, ближе не был изучен и теоретически не разработан. Так дело обстояло до последнего времени. В обширной и прекрасно составленной книге Кислинга, специально посвященной химической технологии нефти и вышедшей в 1915 г. [5], указаний на алюминиевый процесс разложения нефти или ее продуктов не встречается.

В производстве искусственного бензина из высоких погонов нефти техника продолжает базироваться до последнего времени на усовершенствовании крекинг-процесса, применяя к повторному разложению тяжелых нефтяных продуктов и остатков высокие давления — 50—60 *кГ/см²* и ведя его в присутствии графита как контактного тела. Лучшие, по-видимому, результаты в новейшее время получил Снеллинг.

Но крекинг-процесс все же дает бензин и керосин невысокого качества, вследствие содержания в них ароматических, а особенно непредельных углеводородов.

Более высоких качеств, как выше было указано, получается бензин разложением тяжелых нефтяных масел хлористым алюминием. Разло-

жение, например, солярового масла ведется следующим образом: хлористый алюминий в количестве 7—10% вносится в масло; часть хлористого алюминия растворяется в последнем уже при обыкновенной температуре, но на холоду реакции нет. Нагревание медного куба, в котором находятся названные ингредиенты, можно вести открытым пламенем газовых горелок. Если процесс ведется в стеклянных колбах, то их лучше нагревать в таких условиях, чтобы пламя непосредственно не касалось колбы.

Как раньше уже упомянуто, образование и выделение бензиновых углеводородов начинается тогда, когда температура реагирующих веществ достигает 150—200°. Куб полезно соединить с небольшим, но широким дефлегматором, через который во время процесса разложения отходят все образовавшиеся как более легкие, так и более тяжелые углеводороды бензинового характера. Отгонку надо прекратить, когда температура отходящих паров достигнет 180°. Небензиновые тяжелые углеводороды отбрасываются дефлегматором обратно в куб, где и претерпевают дальнейший распад под влиянием хлористого алюминия. Если соляровое масло слегка увлажнено, т. е. представляет обычный технический продукт, то разложение его сопровождается незначительным выделением хлористого водорода, причем в начале процесса это выделение заметнее, чем к концу, когда температура смеси в кубе или колбе достигает 300°. Предварительно хорошо обезвоженное соляровое масло разлагается хлористым алюминием без выделения хлористого водорода.

Отгоняющийся бензин, проходя через холодильник-змеевик, собирается в приемник, и полученный конденсат промывается слабой щелочью, водой и сушится хлористым кальцием. Он совершенно бесцветен, обладает приятным характерным запахом, несколько отличающим его от бакинского бензина и указывающим на значительное присутствие в нем парафиновых углеводородов. Содержа небольшое количество ароматических углеводородов, доказательство присутствия которых приведено будет ниже, он совершенно свободен от непредельных углеводородов. Отсутствие последних делает излишней очистку этого бензина серной кислотой, что упрощает его производство.

В процессе разложения нефтяных продуктов хлористым алюминием наблюдается некоторая периодичность, выражающаяся в том, что по прекращении опыта, когда температура отгоняющихся углеводородов достигла 180°, повторным нагреванием куба, после полного или неполного охлаждения его, можно снова собрать некоторую довольно значительную часть бензина, также отходяшего от 30 до 180°; это явление можно повторить несколько раз и с тем же результатом. *Главный конденсат* получается, однако, *при первом нагревании* куба, но, для исчерпывающего действия хлористого алюминия на взятое масло необходимо принять во внимание замеченную периодичность в процессе разложения. В техническом производстве повторное нагревание может быть невыгодным, и тогда надо

ограничиваться однократным нагреванием куба, не использовав до конца разлагающего действия хлористого алюминия на масло.

Выходы на бензин можно считать вполне удовлетворительными. Они резко изменяются при работе с малыми и сравнительно большими количествами солярового масла. Приходилось в разных опытах брать в реакцию от 500 *мл* до 4 *кг* масла, уд. веса 0,88, и получать из него до 63% бензинового конденсата, считая на разложившееся масло, отгоняющегося от 25 до 180°. Этот первичный конденсат совершенно бесцветен и после промывки и высушивания имеет уд. вес 0,744. Столь низкий удельный вес первичного конденсата, несмотря на широкий предел температуры кипения, указывает, что в составе его преобладают парафиновые углеводороды, в особенности это оправдывается, как далее увидим, для более легких его фракций, кипящих до 100°.

Весьма характерным в процессе разложения нефтяных продуктов хлористым алюминием является *незначительное* выделение газов.

При работе с 4 *кг* солярового масла было собрано в газометре непосредственно только 12 *л* газообразных продуктов реакции, что составляет менее 1% на разложившееся масло. Собираемый в охлажденный приемник бензиновый конденсат растворяет, однако, часть газообразных углеводородов, возникших во время процесса, которые потом и выделяются при фракционировке бензина. В общем количество газообразных продуктов реакции не превышает 9—10%. Для примера приведу разложение 4 *кг* солярового масла 400 *г* хлористого алюминия. Ингредиенты помещены были в большой медный куб, соединенный небольшим широким дефлегматором с холодильником и приемником, хорошо охлаждаемым снегом с солью. Последний в свою очередь был соединен через две промывалки (едкая щелочь и перманганат) с газометром. Вся аппаратура держала герметически, и это было необходимо, чтобы собрать газы реакции, выделившиеся в свободном состоянии.

Нагревание велось умеренным пламенем большой газовой горелки. За первый рабочий день, занявший 12 час., получено было бензинового конденсата, отошедшего от 25 до 180°, 1585 *г*, что составляет почти 40% от взятого в разложение масла. На другой день при повторном нагревании куба снова собран был углеводородный конденсат, перешедший также в широких пределах до 180°, в количестве 460 *г*; на третий день нагревание опять было возобновлено и получено 255 *г* подобного же конденсата и, наконец, на четвертый день нагревания выделилось 140 *г* углеводородного погона. Нагревание прекращалось каждый раз в то время, когда термометр дефлегматора подымался до 180°.

Таким образом, из 4 *кг* солярового масла получено 2,44 *кг* конденсата, состоящего из легко летучих углеводородов, не содержавшихся раньше в этом масле и возникших, следовательно, в результате его разложения,— что отвечает 61% от взятого в переработку материала.

В кубе осталось, кроме черной углистой массы, сильно флуоресцирующее масло уд. веса 0,850, которое и было собрано отдельно в количестве 275 *г*. Исследование показало, что это малоизмененное соляровое масло, не успевшее разложиться под влиянием хлористого алюминия. Это остаточное масло было разложено свежим хлористым алюминием, взятым в количестве 8%, и из него опять получен подобный же бензиновый конденсат, отошедший от 25 до 180° и составивший 130 *г*. Следовательно, общий выход на «сырой» бензиновый конденсат выражается в 64,2% от взятого в разложение солярового масла. Убыль при промывании и высушивании вследствие выделения поглощенных газов составляет 2,5%, так что выход на промытый и сухой «сырой» бензин равен 61,7%, считая на соляровое масло.

Удельный вес такого бензина 0,735—0,740, и в этом виде без предварительной фракционировки он может быть уже пригоден как хорошее моторное топливо.

Во время реакции, как это уже было отмечено, резко бросается в глаза некоторая периодичность в ходе разложения. Хлористый алюминий не может сразу под влиянием первого нагревания произвести всю работу разложения; смесь ингредиентов как будто требует небольшого отдыха, чтобы опять начать ту же работу: катализатор или неорганический фермент, каким, по-видимому, является хлористый алюминий в данном процессе, по охлаждении смеси восстанавливал свои свойства. Весь процесс разложения очень напоминает брожение и это тем более, что протекает при невысокой температуре взаимодействующих тел — 150—250°, т. е. при той температуре, когда соляровое масло и другие нефтяные продукты сами по себе никакого разложения не претерпевают. Хлористый алюминий есть побудитель к этому разложению, и количество его могло бы быть много меньшим, если бы одновременно образующиеся побочные продукты уплотнения не обволакивали его, не покрывали своими смолистыми массами и не лишали его вследствие этого присущей ему активности.

Что же из себя представляет этот побочный продукт, который остается в кубе в конечном результате взаимодействия между соляровым маслом и хлористым алюминием? Это сильно изменившиеся углеводороды солярового масла, дегидрогенизированные и уплотнившиеся в виде густой черной пекообразной массы. Последняя пропитана мало химически измененным маслом, не успевшим войти в реакцию разложения и содержащим в растворе те промежуточные формы уплотненных сложных и богатых углеродом ароматических углеводородов, которые, лишаясь все более и более водорода, постепенно переходят в пек и сообщают маслу интенсивную флуоресценцию. Образование флуоресцирующих углеводородов указывает, как мне кажется, на близкую генетическую связь их с уплотнившейся пекообразной массой.

При обработке пека водой он сильно разогревается вследствие присутствия в нем в неизмененном состоянии хлористого алюминия. Нагреванием пека можно выделить из него отгонкой часть свободного хлористого алюминия. Промыванием углистой массы пека слабой соляной кислотой можно вполне его освободить от алюминия.

Пек, в зависимости от степени его обугливания в самом процессе разложения, может найти себе то или иное полезное в технике применение. Количество его составляет 20—25% от взятого в разложение масла.

Параллельно описанному опыту разложение было поставлено с соляровым маслом, слегка увлажненным, для испытания, насколько вредно может быть для течения реакции присутствие влаги. Куб, в котором велась реакция, был ополоскан водой и, когда последняя стекла, в нее внесено было 3 *кг* солярового масла и 300 *г* хлористого алюминия, и смесь нагревалась, как и в предыдущем случае. Получено всего 1375 *г* бензинового конденсата; масла же неразложившегося осталось 710 *г* при уд. весе 0,86. Таким образом, было установлено, что слегка увлажненное масло, при том же процентном отношении хлористого алюминия, дает меньший выход — 45,8% — на бензиновый конденсат с т. кип. от 25 до 180°, и в то же время больше остается в кубе неразложившегося масла. Вода подействовала на часть хлористого алюминия и благодаря этому процесс разложения не удалось довести до возможно высшего предела.

Первичный «сырой бензин», отходящий от 25 до 180°, содержит всегда немного влаги и слегка насыщен хлористым водородом, так как обыкновенно технические нефтяные продукты увлажнены малыми количествами поглощенной ими воды; иногда в зависимости от качества исходного материала (нефть, соляровое масло, машинное масло, мазут) в получающемся бензине заметно присутствие небольших количеств сероводорода, который вполне удаляется при промывке бензина щелочью и водой.

Нам остается теперь исследовать физические свойства отдельных фракций полученного искусственного бензина, установить их состав, а также ближе определить химическую природу самого бензина и строение составляющих его углеводородов, что по возможности и сделано было мною ввиду не только практического, но и научного интереса, позволяющего связать мало изученные сложные формы углеводородов нефтяных масел с продуктами их дезагрегации под влиянием хлористого алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Густавсон. ЖРХО, 16, 244, 1884.
2. C. Friedel, A. Gorgeu. C. r., 127, 590, 1898.
3. F. Heusler. Z. ang. Ch., 288, 318, 1896.
4. F. A. Abel. Англ. пат. 4765, 15.12.1877; Chem. Ind., 411, 1878.
5. R. Kissling. Chemische Technologie des Erdöls und der ihm nahestehenden Naturerzeugnisse: Erdgas, Erdwachs und Erdpech (Asphalt). Braunschweig, 1915 [118].

О БЕНЗИНИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ [119]

Статья 2

Нефт. и сланц. хоз., 2, № 5—8, 44—48, 1921

Главная масса получаемого разложением солярового масла хлористым алюминием искусственного бензина отходит при фракционировке от 25 до 150°, имея удельный вес 0,720—0,725; эта часть составляет 50% от взятого в работу и разложившегося масла. В ней бензиновые углеводороды распределяются следующим образом.

Фракция 25—100°, имеющая удельный вес при 18° 0,675, составляет 32,3% от общей массы бензинового конденсата (искусственный бензин), или 16,15%, считая на исходное разложившееся масло.

Фракция 25—125° (d^{17} 0,690) составляет 49% от общей массы бензина и 24,5%, считая на исходное масло.

Фракция 125—150° (d^{18} 0,785) составляет 17,4% от этой же массы бензина и 8,7% — от масла.

Фракция 150—180° (d^{17} 0,800), представляющая уже не бензиновые углеводороды, составляет 17,4% от общей массы первичного бензинового конденсата и 8,7% — от масла.

Фракция, кипящая выше 180°,— продукт, подобный легкому керосину, составляет около 15% от взятого в фракционировку общего бензинового конденсата.

Указанная выше фракционировка была поставлена с той целью, чтобы выяснить, как много содержится таких фракций, которые переходят до 100 и 125° и могут быть пригодны, благодаря своей летучести и малому удельному весу, для питания более тонких авиационных механизмов.

Процентное содержание углерода и водорода, определенное анализом, показывает, что все фракции искусственного бензина имеют близкий состав, причем низшая 25—100° (C — 84,10%; H — 15,45%) более богата водородом, чем высшая 100—150° (C — 85,45%, H — 14,25%). Эта последняя по химическому составу своему отвечает бакинскому бензину. Само собой разумеется, что такой состав не определяет еще вполне химической природы углеводородов; он лишь говорит, что в этой фракции преобладают полиметиленовые циклы, которые находятся и в низшей фракции (25—100°), но в меньшем количестве.

Тяжелый бензин, составляющий фракцию 150—180°, содержит несколько большие количества углерода и соответственно меньшие количества водорода (C — 86,37% и H — 13,69%).

Фракции 180—200 и 200—250°, выделенные из более высококипящих частей общего конденсата искусственного бензина, очень близки по составу и мало отличаются в этом отношении от фракции 150—180°. Они

соответственно содержат С — 86,48%; Н — 13,56% и С — 86,08%; Н — 13,56%.

Элементарный анализ всех фракций искусственного бензина показывает, что в нем преобладают углеводороды с большим содержанием водорода и по такому своему составу он резко отличен от искусственного бензина, названного мною суррогатом бензина, полученного контактным пирогенетическим разложением солярового масла. В этом продукте во фракции его 30—150°, углерода содержится 88,47%, а водорода — 11,65%, что указывает на присутствие в нем значительного количества ароматических и непредельных углеводородов.

Таким образом, видно, что пирогенетическое разложение солярового масла в условиях, не ведущих к полной его ароматизации, дает продукт, все еще богатый относительно ароматическими непредельными углеводородами и более тяжелый по удельному весу. Фракция этого бензина, взятая в широких пределах температуры 30—150°, имеет d^{14} 0,768; тогда как такая же фракция бензина, полученного разложением солярового масла хлористым алюминием, обладает гораздо меньшим уд. весом 0,720—0,725.

Производство бензина разложением масла при помощи хлористого алюминия не требует очищения его серной кислотой, так как непредельных углеводородов, реагирующих с крепкой серной кислотой, он не содержит, а это в сильной мере упрощает процесс получения его в технических размерах. Для технического испытания полученного у меня в лаборатории бензина различные образцы его — каждый свыше одного литра — были представлены в начале декабря 1918 г. в Аэродинамическую лабораторию при МВТУ[120]. Образцы эти были определенного происхождения и с следующими свойствами.

№ 1. Бензин искусственный (золотистый), полученный пирогенетическим разложением солярового масла

d^{14} 0,768. Т. кип. 30—150°

Состав %: С — 88,47; Н — 11,65

Образцы под № 2, 3 и 4 были получены разложением солярового масла хлористым алюминием.

№ 2. Бензин искусственный тяжелый

d^{18} 0,768. Т. кип. 100—150°

Состав %: С — 85,45; Н — 14,22

№ 3. Бензин искусственный легкий

d^{18} 0,675. Т. кип. 25—100°

Состав %: С — 84,10; Н — 15,45

№ 4. Бензин искусственный легкий

d^{18} 0,690. Т. кип. 25—125°

Состав %: С — 84,33; Н — 15,25

Испытание Особой комиссией означенных образцов бензина было произведено на одноцилиндровом четырехтактном двигателе завода Сименс — Шуккерт (для радиостанции). Работу свою Комиссия в Аэродинамической лаборатории закончила к 1 января 1919 г. и пришла к такому заключению:

«Комиссия находит, что все представленные сорта искусственного бензина проф. Зелинского могут быть хорошо использованы в двигателе, давая расход в соответствии с их теплотворными способностями, т. е. № 1 более, а № 2 и № 3 менее, чем бензин 2-го сорта.

Ввиду слишком малого времени испытания Комиссия не может дать заключения относительно количества нагара, образующегося в моторе после долгой работы, но тем не менее низкий приведенный расход указывает на возможность полного сгорания топлива, что подтверждается и осмотром свечи.

Комиссия находит возможным рекомендовать употребление всех сортов искусственного бензина проф. Зелинского, причем топливо № 3 и № 4 несомненно пригодно для авиации.

Топливо № 2, хотя, по-видимому, и должно представить затруднение при пуске на нем холодного двигателя, тем не менее, как имеющее высокую теплотворную способность, весьма желательно для автомобильных двигателей, так же как и топливо № 1, обладающее преимуществом легкости пуска мотора в ход без предварительного разогревания его.

Комиссия еще раз отмечает невозможность вынести окончательное заключение из пятиминутного опыта и указывает на необходимость получения больших количеств топлива в размере около 10 литров каждого». Следуют подписи: Н. Е. Жуковского, инженер-механика Б. Стечкина, инженер-механика (подпись) и двух лаборантов Аэродинамической лаборатории (подписи).

Что искусственный бензин, полученный разложением солярового масла хлористым алюминием, должен был выдержать приведенное выше испытание,— для меня в этом не было сомнения и это явствовало из его химического состава и физических его свойств, выше мною приведенных.

Сравнивая между собой лучшие сорта природного легкого бензина, так называемого аутобензина, с одной стороны, русского, а с другой — американского и индийского, видим, что легкий русский бензин имеет уд. вес от 0,700 до 0,725, тогда как американский (пенсильванский) — 0,695—0,705, а индийский — 0,705—0,715. Средний русский бензин «медиум» Нобеля имеет уд. вес 0,725—0,735, тогда как пенсильванский средний сорт бензина имеет уд. вес 0,710—0,720.

Для лучших сортов легкого аутобензина установлены нормы удельного веса в 0,700—0,720. Такой бензин должен содержать не менее 80% углеводородов, переходящих до 100°, и не должен заключать фракций, кипящих свыше 130°.

Немецкий Автомобильный клуб требует для самых тонких сортов легкого бензина (Luxusautomobilbenzin) удельный вес от 0,685 до 0,700.

Полученный же нами искусственный бензин, кипящий в пределах 25—100 и 25—125°, имеет соответственно уд. вес 0,675 и 0,690, т. е. обладает еще меньшим удельным весом. Нет сомнения, следовательно, в том, что *искусственный бензин, полученный разложением солярового масла хлористым алюминием, отвечает как по своему составу, так и по температуре кипения и удельному весу самым строгим требованиям.*

Приведенный выше состав и свойства этого бензина, весьма обогащенного водородом, указывают на высокую его теплотворную способность, а полное отсутствие в нем непредельных осмоляющихся углеводородов делает его наиболее совершенным топливным материалом для специальных механизмов. Особенно он может быть пригодным, благодаря большому содержанию легколетучих углеводородов, для моторов авиационных, так как и при более низкой температуре упругость паров (испаряемость) его остается значительной.

Искусственный бензин, как низшие, так и высшие фракции его, выдерживает пробу на испытание крепкой серной кислотой, с которой он не дает ни малейшего окрашивания. Он пассивно относится и к перманганату, а также выдерживает испытание на быстрое испарение: фильтровальная бумага, смоченная им, очень скоро не оставляет ни запаха, ни жирного пятна.

Интересно отметить, что по общему физическому, а отчасти и химическому характеру своему, по внешним признакам и запаху бензин этот в низших своих фракциях скорее напоминает американский бензин из пенсильванской нефти, чем русский бакинский бензин, несмотря на то, что он произошел из этого последнего.

Процесс разложения солярового масла хлористым алюминием и результаты, при этом полученные, представляют для химии нефти несомненный научный интерес. Теоретически важно было бы выяснить, путем какого химического механизма идет под влиянием хлористого алюминия расщепление тяжелых молекул нефтяных углеводородов на более простые бензиновые углеводороды. А для этого необходимо было исследовать химическую природу, в смысле строения, тех углеводородов, которые возникают как гидрогенизированные осколки из более сложных форм, входящих в состав нефти.

Мы видим таким образом, что не только углеводороды, в бензине заключающиеся, как, например, гептанафтен, или входящие в состав керосина, но и более сложные соляровые углеводороды еще легче претерпевают в описанных условиях глубокое распадение, всегда ведущее к образованию значительных количеств предельных более подвижных форм, обладающих значительно меньшим молекулярным весом.

Исследование механизма образования последних, в связи с ролью при

этом хлористого алюминия как катализатора, дает некоторую надежду на возможность разъяснить химическую природу нефтяных углеводородов, кипящих выше 200°. Сведения же наши о высоких фракциях нефти далеко не совершенны.

* * *

Отсутствие в России за годы мировой и гражданской войны иностранной специальной литературы не давало возможности справиться о том, не применялись ли за это время в воюющих государствах иные приемы, помимо крекинг-процесса, к искусственной выработке столь важного, и необходимого топлива, как бензин. Интересуясь этим вопросом и вообще реакцией хлористого алюминия на нефтяные углеводороды, что служило и раньше предметом моих исследований, я путем частной переписки в 1917—1918 гг. просил узнать в патентной и общей химической литературе Франции и Англии — нет ли дальнейших сведений и новых попыток к реализации за годы войны упомянутого в первой моей статье старого (1877) английского патента Абеля. В ответ на это мне была прислана справка, что в 1916 г. на получение бензина реакцией хлористого алюминия на нефтяные масла взяты две привилегии: одна в Германии и Швейцарии Обществом Continental Kautschuk und Gutta — Percha — Compagnie и другая в Соединенных Штатах Америки фирмой М. А. М. Mac Afee.

Из справки этой видно далее, что опыты заводского приготовления бензина из нефтяных продуктов действием хлористого алюминия были произведены в Швейцарии, причем Пиктэ ближе исследовал бензин, оказавшийся очень хорошего качества, полученный из смазочного нефтяного масла. В каких условиях ведется это разложение и какие выходы получаются на бензин, полученная справка не давала.

Таким образом, стало известно, что за границей опыт в заводских условиях уже был поставлен к тому времени, когда у нас, за временным отсутствием природного бензина, был поднят вопрос: нельзя ли использовать имевшиеся запасы solярового масла и мазута для искусственной выработки из них бензина. С вопросом этим Главное морское хозяйственное управление обратилось ко мне в письме от 24 сентября 1918 г. за № 14653 с просьбой «принять на себя организацию лабораторной работы в спешном порядке, дабы тем иметь возможность в скорейшем времени перейти к практическому осуществлению полученных Вами научных результатов».

Работа немедленно была мною начата в Университетской лаборатории при содействии двух сотрудников А. И. Анненкова и Б. А. Казанского, и к началу декабря того же года были получены уже определенные результаты как по пирогенетическому разложению солярового масла, так и по разложению его при более низкой температуре хлористым алюминием. В двух записках, представленных мною в октябре и ноябре 1918 г.

в Главное морское хозяйственное управление, а затем и в Технический Совет Отдела химической промышленности, были изложены результаты произведенной работы, дававшие полную надежду на возможность выработки бензина очень хорошего качества. Лабораторное решение этой научно-технической задачи дало вскоре возможность, по постановлению Технического Совета Отдела химической промышленности, состоявшемуся 9 марта 1919 г., поставить опыт получения искусственного бензина из соляровых масел по разработанному мною способу на Кусковском нефтеперегонном заводе. Этим же постановлением было предложено государственному заводу «Фосген» немедленно приступить к изготовлению хлористого алюминия.

В мае того же года мною поставлен был первый опыт в заводском масштабе производства искусственного бензина разложением солярового масла хлористым алюминием, изготовленным к тому времени на заводе «Фосген».

В железный куб было внесено несколько пудов масла, к которому прибавлено 8% по весу хлористого алюминия. Куб сообщался с холодильником при помощи небольшой широкой металлической трубки, в которую вставлен был термометр, показывающий температуру отходящих в холодильник паров углеводородов. Другой термометр был погружен в массу смеси солярового масла с хлористым алюминием. При медленном нагревании куба процесс разложения начался с утра, когда температура реагирующих веществ поднялась до 150°, и закончился к вечеру того же дня, когда температура внутри куба поднялась до 250—300°, пары же образующихся и сгущавшихся в холодильнике бензиновых углеводородов имели в начале процесса 25°, а под конец 180°. Картина течения реакции, проведенной в заводских условиях, совершенно соответствовала тому, что раньше наблюдалось при лабораторных опытах и выше мной описано. Выход на полученный бензиновый конденсат, в результате однократного нагревания куба, составлял около 40% от разложившегося масла.

Такой же заводской опыт получения искусственного бензина в соответствующей аппаратуре был осуществлен при содействии служащих Кусковского завода.

19 мая 1919 года Чрезвычайная Комиссия по снабжению Красной Армии, заслушав сообщение о произведенном заводском опыте получения искусственного бензина, постановила: «признать делом безотлагательной важности постановку производства бензина по способу, рекомендованному и разработанному проф. Зелинским».

Так как вопрос о бензинизации нефтяных масел приобрел не только теоретический, но и практический интерес, что могло иметь значение и на будущее время, то дальнейшее исследование об отношении к хлористому алюминию всех нефтяных продуктов — тяжелого бензина, керосина, вазелинового масла, машинного масла и мазута, а также тех соляровых ос-

татков, которые являются отбросами при производстве сульфокислот («контакт»),— становилось необходимым, а лично для меня интересным и в чисто научном отношении. Этой работой я занят был в последние два года: особенно важным казалось определить химическую природу отдельных индивидуумов бензиновых углеводородов, возникающих из легких и тяжелых нефтяных масел.

Что касается практической заводской постановки производства бензина описанным выше процессом, то таковая была с успехом осуществлена осенью 1919 г. и зимой 1920 г.

Искусственный бензин завода «Фосген» получил своеобразное название «химбензина», под которым он и стал известен широкой публике.

В «Известиях Главного нефтяного комитета», декабрь — январь 1918—1919 гг., проф. М. М. Тихвинский, делая обзор работам по искусственному приготовлению бензина из нефти, находит, что американский способ (Ритмана) переработки нефти на моторное топливо, состоящий в пирогенетическом разложении ее под давлением 18—24 *атм* при 500—550°, является пока наилучшим, но будущее, несмотря на некоторые технические затруднения, принадлежит реакции хлористого алюминия, на что, он говорит, и взято уже за границей несколько патентов,— реакции, начало изучению которой положено было, как и мной указано, работами Фриделя и Крафтса (1877) и Густавсона (1880).

Но будущее, несмотря на тяжелые условия научной и технической работы в пережитое и переживаемое время, в России стало, как видно из всего сообщенного материала, настоящим, и многие сотни пудов искусственного бензина высокого качества были в технической обстановке приготовлены на заводе «Фосген».

* * *

Количество газообразных продуктов, возникающих при разложении солярового масла хлористым алюминием, не превышает, как сказано было выше, 9—10%. Химическая природа их была мною исследована и оказалось, что газ состоит почти исключительно из *н*-бутана, легко сжижающегося и кипящего при 1°.

Раньше мною уже упомянуто было, что нефтяной углеводород, так называемый гептанафтен, кипящий при 101°, разлагается хлористым алюминием с образованием изобутана; соляровые же углеводороды распадаются при этом так, что дают *н*-бутан. Дробящая работа хлористого алюминия сводится, таким образом, к тому, что газообразным углеводородом расщепления всегда является бутан.

Я ставлю это явление в связь с тем наблюдением Густавсона, что нефтяные углеводороды с бромистым алюминием под влиянием бромистого водорода дают углеводородобромистый алюминий состава $C_4H_8 \cdot AlBr_3$. Это комплексное соединение играет, по-видимому, роль фермента в глу-

боком распаде тяжелых углеводородов солярового масла. Углеводородобромистый алюминий отщепляет непредельную группу C_4H_8, гидрогенезируя ее до предела, превращая в бутан, а сам вновь разрушает сложные частицы углеводородов, присоединяя к себе группу атомов C_4H_8, представляющую один из постоянных осколков сложной формы углеводорода, на которые последний распадается и которые при этом распаде гидрогенезируются за счет обеднения водородом уплотняющихся углеводородистых масс и превращаются в предельные бензиновые углеводороды.

В этом может заключаться, как кажется мне, механизм бензинизации нефтяных продуктов.

* * *

Мне остается еще сообщить о разложении хлористым алюминием остальных нефтяных продуктов: тяжелого бензина, керосина, вазелинового масла, машинного масла, а также подробно рассмотреть сложную химическую природу углеводородов, образующихся в процессе бензинизации нефтяных масел, и установить некоторое различие их в зависимости от исходного материала.

Если мы станем сравнивать бензин, искусственно полученный пирогенетическим разложением нефти, с бензином, происшедшим в результате реакции хлористого алюминия на нефть и ее продукты, то с несомненностью приходится сделать вывод, что при последнем процессе всегда образуется бензин высшего качества: он совершенно не содержит непредельных уплотняющихся углеводородов и в этом отношении является более ценным топливным материалом, чем все те продукты бензинизации нефти, которые возникают при пирогенетическом разложении ее даже под большим давлением. Последние всегда будут содержать значительные количества непредельных углеводородов, способных к осмолению и обладающих меньшей теплотворной способностью, чем углеводороды вполне характера предельного.

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Статья 1

Совместно с А. ЧУКСАНОВОЙ

ЖРХО, **55**, 106—123, 1924

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Химическая природа нафтеновых кислот с полной определенностью до сих пор еще не выяснена. Между тем вопрос об их строении, свойствах, об их генезисе и отношении к самой нефти не может не привлекать к себе внимания.

Предпринятое и отчасти выполненное мной исследование касается нафтеновых кислот, содержащихся в кавказской нефти. Первая попытка определить химический характер этих кислот принадлежит Эйхлеру [1], пришедшему к заключению, что это жирные кислоты, имеющие общую формулу $C_nH_{2n-2}O_2$. Гелль и Мейдингер [2] для нафтеновых кислот румынской нефти дают формулу $C_nH_{2n-2}O_2$ и рассматривают их как кетоалкоголи или лактоноспирты насыщенного характера. К такому же представлению о нефтеновых кислотах пришли Залозецкий [3] и Харичков [4].

Первые наиболее ценные исследования, разъяснившие химическую природу нафтеновых кислот, принадлежат Ашану [5], который переработал около 100 *кг* сырых нафтеновых кислот, выделил из них 6 *кг* более низкокипящих частей и подверг их ближайшему изучению. Этерификацией эти кислоты были переведены в метиловые эфиры, кипевшие в широких пределах; из эфиров наиболее подробно были исследованы низшие фракции: 165,5—167,5 и 190—192°, имевшие соответственно состав, близкий к метиловому эфиру гексанафтенкарбоновой и гептанафтенкарбоновой кислот. Первая фракция была выделена в количестве 105 *г*. Я привожу эти данные, чтобы видно было, насколько трудно выфракционировать из сравнительно больших масс нафтеновых кислот сколько-нибудь индивидуальные их производные. Полученные из этого эфира кислоты соответственно кипят при 215—217 и 237—239°; первая обладает, как отмечает Ашан, весьма неприятным запахом. Ее уд. вес 0,9055 при 18,4°; он значительно ниже удельного веса изомерной ей синтетической кислоты Перкина и Колмана [6] (*о*-метилпентаметиленкарбоновая кислота), которая обладает гораздо более высоким уд. весом 1,0205 при 15° и кипит немного выше (219—219,5°).

Изолированные Ашаном нафтеновые кислоты подробно были им исследованы, как первые представители обширного класса природных соединений, которые являются «производными гексанафтена, т. е. гекса-

гидробензола или гексаметилена». Действием иодистого водорода при высокой температуре на гептанафтенкарбоновую кислоту ($C_8H_{14}O_2$) Ашан получил углеводород, значительная часть которого кипела при 117—118°; этот углеводород по своему химическому составу и физическим константам оказался идентичным с октанафтеном Марковникова и Оглоблина [7], выделенным из кавказской нефти. Под влиянием дымящей серной кислоты оба углеводорода дают *м*-ксилол, что доказано было превращением его реакцией с нитрующей смесью в тринитро-*м*-ксилол. Однако образование ароматического нитропродукта из углеводорода Ашана и из октанафтена протекает далеко не количественно. Марковников и Шпади [8] прямой реакцией серно-азотной смесью на октанафтен получили лишь следы тринитро-*м*-ксилола, тогда как эта же реакция на синтетический гексагидро-*м*-ксилол (1,3-диметилгексаметилен) протекает легко, как показал Н. Д. Зелинский [9] в своем сообщении «Опыт синтеза нафтенов», и дает хорошие выходы на ароматический тринитро-*м*-ксилол. Повторным действием серы при высокой температуре Марковникову и Шпади удалось получить продукт дегидрогенизации октанафтена, в котором, судя по образовавшемуся нитросоединению, заключалось только 3% *м*-ксилола. В идентичности углеводорода Ашана с природным октанафтеном нельзя было сомневаться; однако необходимо было признать, что как в том, так и в другом содержались, хотя и в небольших количествах, кроме гексагидро-*м*-ксилола, и другие углеводороды, так как удельный вес 1,3-диметилгексаметилена [9] оказался гораздо выше, чем у октанафтена. Результат работы Ашана настолько сам по себе был нов и интересен. что в то время мало задумывались над вопросом, в какой степени можно считать природный октанафтен и октанафтен, полученный восстановлением иодистоводородной кислотой гептанафтенкарбоновой кислоты, химически однородными телами, или из смеси каких определенных углеводородов они состоят.

На то, что так называемый октанафтен есть гексагидроксилол, было впервые обращено внимание Бейльштейном и Курбатовым [10]; этот взгляд разделялся потом и Марковниковым [11], допускавшим, что нафтены — гексагидроароматические углеводороды; нафтеновые же кислоты — гомологи гексагидробензойной кислоты.

Экспериментальное подтверждение последнего положения было дано, таким образом, Ашаном: превращением углеводорода, полученного из гептанафтенкарбоновой кислоты, в тринитро-*м*-ксилол им доказана была идентичность этого углеводорода с октанафтеном и установлена прямая связь нафтеновых кислот с нафтенами.

В истории развития представлений о химической природе нефтяных углеводородов тринитро-*м*-ксилол сыграл значительную роль. В этот именно нитропродукт был превращен Бейльштейном и Курбатовым нефтяной углеводород состава C_8H_{16} реакцией на него нитрующей смеси.

Наблюдение это и дало им основание высказать общий взгляд на химическую природу нафтенов как на гексагидроароматические углеводороды. К такому представлению о химической природе нафтенов, после некоторых колебаний, присоединился и Марковников, который уже в 1893 г. отождествлял гексанафтен с гексагидробензолом и считал, что высшие гомологи нафтенов суть производные гексагидробензола. После вышеуказанной работы Ашана Марковников также подверг восстановлению иодистоводородной кислотой α-октанафтеновую кислоту (гептанафтенкарбоновая кислота Ашана) и получил углеводород, кипящий в широких пределах (95—113°), который оказался смесью гептанафтена (гексагидротолуола) с октанафтеном (гексагидроксилолом). Определенное соотношение между нафтеновыми кислотами и гексагидроароматическими углеводородами, таким образом, подтверждалось. Насколько последние ложились в основу и нафтенов, и нафтеновых кислот, видно, между прочим, из того, что, подробно изучая продукты восстановления изомерных толуиловых кислот, Марковников [12] считает их изомерными нафтеновыми кислотами и называет *о*-, *м*-, *п*-октанафтеновыми или гексагидротолуиловыми кислотами, а гексагидробензойную — гептанафтеновой кислотой (гексанафтенкарбоновая кислота).

Однако принадлежность всех нафтеновых кислот к гексагидроароматическому ряду, по крайней мере для гексанафтенкарбоновой кислоты, подробно исследованной Ашаном, а затем и Марковниковым, не подтвердилась ближайшим сравнением ее свойств с гексагидробензойной кислотой, и это обстоятельство заставило Ашана допустить, что две выделенные из нефти кислоты состава $C_7H_{12}O_2$ и $C_8H_{14}O_2$ не являются гомологами, но принадлежат к полиметиленовым рядам, которые должны быть близкими между собой, так как обладают и близкими химическими свойствами, что неудивительно для соединений одного и того же происхождения. Ашану не удалось среди низших нафтеновых кислот констатировать присутствие гексагидробензойной кислоты, а потому он приходит к заключению, что низшие нафтеновые кислоты неидентичны с гексагидроароматическими кислотами и не представляют производных гексаметилена.

Такому выводу противоречило бы то обстоятельство, что, как выше было сказано, гептанафтенкарбоновая кислота превращена Ашаном же восстановлением в углеводород C_8H_{16}, оказавшийся тождественным с природным октанафтеном, представляющим гексагидро-*м*-ксилол, а следовательно, и отвечающая ему кислота есть гексагидро-*м*-толуиловая. Это представление было тем более вероятным, что Марковниковым [12] было установлено, что синтетическая гексагидро-*м*-толуиловая кислота в отличие от *о*- и *п*-изомеров не кристаллична, а представляет густую бесцветную жидкость, не застывающую при —15°, т. е. обладает свойствами, близкими к гептанафтенкарбоновой кислоте; в таком случае она должна была дать при восстановлении иодистоводородной кислотой при

высокой температуре гексагидро-*м*-ксилол или смесь последнего с продуктами его изомеризации.

На основании всего имеющегося экспериментального материала и теоретических соображений Ашан приходит к заключению, что нафтены не являются однородными углеводородами, а скорее это смеси, в состав которых могут входить изомеры с разнообразными циклами. Допущение, что в нефти могут быть изомеры с различными полиметиленовыми ядрами, было сделано и Марковниковым [13] и отчасти им подтверждено впоследствии. Н. Д. Зелинский [14] показал, что синтетический 1,3-диметилпентаметилен обладает свойствами, весьма близкими к бензиновой фракции 91—93°. Ашан справедливо замечает, что странно было бы видеть в нафтенах исключительное преобладание гексаметиленовых углеводородов, образующихся, принимая во внимание теорию напряжения Байера, с некоторым натяжением, тогда как пентаметиленовые формы должны быть свободны от последнего, а потому более постоянны.

Что касается нафтеновых кислот, то в конечном выводе Ашан допускает, что в главной массе своей они принадлежат к другому полиметиленовому ряду, чем нафтены, если последние должны быть рассматриваемы исключительно как производные гексагидробензола. Марковников [15] не соглашался с таким заключением и возражал, что, подобно тому как во многих сортах нефти первый член ряда гексанафтен (гексагидробензол) встречается в очень незначительном количестве, тогда как высшие его гомологи представлены весьма обильно, то же возможно и для высших нафтеновых кислот, т. е., что они также производные гексагидроароматических углеводородов.

Современное состояние вопроса о нафтеновых кислотах сводится к тому, что, во-первых, это карбоксильные производные углеводородов нефти, а не изомерные с ними кето- или лактоноспирты; во-вторых, углеводородный остаток этих кислот представяет циклическое ядро (пентаметиленовое или гексаметиленовое кольцо), что можно было считать доказанным по отношению к гексанафтен- и гептанафтенкарбоновым кислотам. Что же касается действительной природы циклических углеводородных остатков, так или иначе вошедших в сочетание с карбоксильной группой, то этот вопрос до сих пор еще не выяснен, в особенности для высших членов ряда.

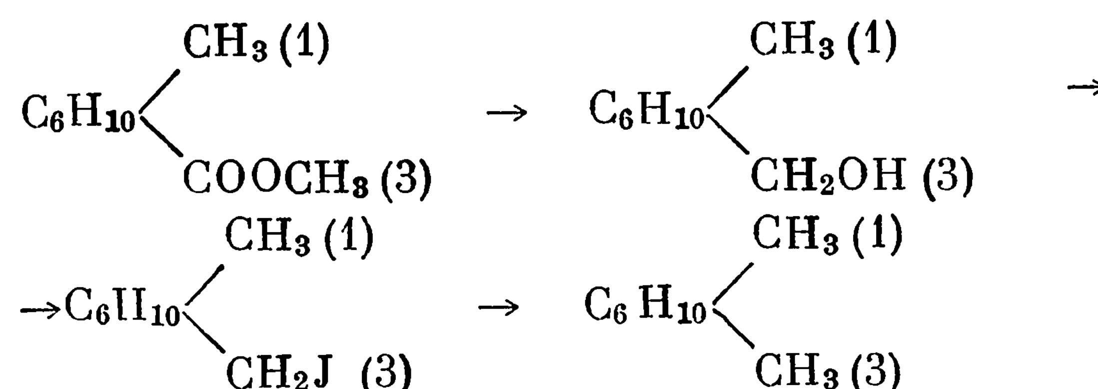
Такое состояние представлений о химической природе нафтеновых кислот побудило меня приступить к исследованию, которое имело целью превращение их в условиях, исключающих возможность изомеризаций, в отвечающие им углеводороды с тем же числом атомов углерода, какое содержалось в исходной нафтеновой кислоте. Полученные таким образом циклические углеводородные формы надлежало всесторонне изучить, чтобы прийти к определенному выводу о характере циклического ядра, карбоновой кислотой которого является данная нафтеновая кислота.

Положим, что мы будем исходить из гептанафтенкарбоновой (октанафтеновой) или иной нафтеновой кислоты, предварительно превращенной в ее метиловый эфир. Убедившись в составе этого эфира, восстановим последний в первичный спирт, перейдем потом от него к иодиду, а затем к отвечающему ему углеводороду. Полученный углеводород может представлять индивидуальное соединение или смесь изомеров из разных циклических форм. Допустим, что формы эти будут производными циклогексана, циклопентана, а может быть, и циклобутана; в них заведомо одна метильная группа будет замещать водород ядра или удлинять собой боковую цепь в образовавшемся углеводороде. Полученный циклический углеводород или смесь изомеров подвергается затем дегидрогенизационному катализу по методу, предложенному и испытанному Н. Д. Зелинским [16]. Гексагидроароматические углеводороды, содержащиеся в данной смеси, перейдут в ароматические, а все прочие циклические изомерные формы дегидрогенизации не подвергнутся. Не только циклопентановые и циклогептановые углеводороды, как это было раньше доказано Н. Д. Зелинским, не дегидрируются под влиянием палладиевой или платиновой черни, но также и тетраметиленовое кольцо является устойчивым по отношению к дегидрогенизационному катализу. В этом факте мне пришлось впоследствии убедиться на циклобутанкарбоной кислоте и ее эфире. Не подлежит сомнению, что из всех циклических форм только гексаметилен и его дериваты каталитически расщепляются на водород и ароматический углеводород.

Удалив возникшие в результате катализа ароматические углеводороды, будем иметь остаток, состоящий исключительно из форм, в цикле которых могут быть только четырех-, пяти- и семичленные кольца. С исключением гексаметиленовых (гексагидроароматических) углеводородов решение поставленной задачи значительно облегчается, и представляется возможность составить себе ясное представление и о количественных соотношениях тех и других углеводородов, образующих исходную изомерную смесь. Меня интересовал главным образом не вопрос превращения нафтеновых кислот в отвечающие им углеводороды индивидуального характера — задача, почти неосуществимая экспериментально, настолько трудно из сложной смеси кислот выделить какой-нибудь определенный изомер, а общий характер той углеводородной смеси, которая возникает при восстановлении нафтеновых кислот. Само собой разумеется, что приняты были меры к тому, чтобы по возможности исходить из материала, отвечающего определенному постоянному составу.

Положим, что мы исходим из метилового эфира изомерных нафтеновых кислот, имеющего состав эфира гептанафтенкарбоновой кислоты. Предположим далее, что в главной массе мы имеем здесь дело с эфиром *м*-октанафтеновой (по обозначению Марковникова), т. е гексагидро-*м*-толуиловой кислоты; тогда ряд превращений, ведущих к октанафтену,

т. е. к гексагидро-*м*-ксилолу, выразится следующим образом:



Другие изомеры этого эфира дадут при указанных превращениях отвечающие им циклические формы, так что в общем мы получим смесь циклических углеводородов одного и того же состава, которая и будет подлежать ближайшему исследованию и дифференцированию.

Опытная часть *

Сырые кислоты бакинской нефти были подвергнуты предварительной очистке многократным растворением в слабой (4—5%) едкой щелочи и извлечением нейтральных масел эфиром. Очищенные таким образом кислоты были высушены сульфатом натрия и перегнаны с перегретым паром, температура которого постепенно доводилась до 250°. Кислоты затем подвергались фракционировке под уменьшенным давлением (20 *мм*), причем в большом количестве собраны были следующие фракции (до 145° перешло очень мало):

Т, кип. . .	145—155°;	155—165°;	165—175°;	175—185°
г	1119;	1691;	1625;	1180
d^{16}	0,9520;	0,9615;	0,9685;	0,9725
Т. кип. . .	185—195°;	195—205°;	205—215°;	215—225°
г	1026;	517;	286;	116
d^{16}	0,9735;	0,9735;	—	—

Всего очищенных таким образом кислот имелось в моем распоряжении 7560 *г*. Полученные дистилляты представляют бесцветные масла, лишенные неприятного специфического запаха, свойственного только низшей фракции, кипящей до 145° (20 *мм*). Образцы их сохраняются у меня уже более 15 лет в незапаянных сосудах и, кроме двух высших фракций, слегка потемневших, остаются прозрачными и лишь слегка окрашенными в золотисто-желтый цвет. Ашан замечает, что при хранении очищенные им нафтеновые кислоты постепенно приобретали темный цвет. Отдельные

* Работа, давно начатая, до первой мировой войны, могла быть закончена только в последние годы.

фракции кислот подвергались этерификации. Полученные метиловые эфиры промывались содой, сушились и многократно фракционировались на части с температурой кипения в пределах десяти, а затем пяти градусов. Эти фракции вновь подвергались многократной перегонке и разбивались на части, кипевшие в более узких пределах. Из более низкокипящих погонов мы остановились на первоначально выделенной фракции 190—195° и дальнейшей фракционировкой разделили ее на следующие части (норм. давл.):

Т. кип.,°С	Вес, *г*	n_D^{20}
1) 189—192	20	1,4361
2) 192—195	26	1,4363
3) 195—196	35	1,4366
4) 196—198	37	1,4378
5) 198—200	61	1.4379
6) 200—203	55	1,4390
7) 203—206	33	1,4403

Показатель преломления определялся, чтобы посмотреть, нет ли перегибов в изменении этой физической константы с повышением температуры кипения эфиров, но, как видно, нарастание лучепреломления идет равномерно.

Каждая из приведенных фракций восстанавливалась отдельно. Метод восстановления эфиров нафтеновых кислот натрием и спиртом дает хорошие выходы: низшие фракции давали нам 50—60%, а высшие —70—90% теоретического выхода на нафтеновые первичные алкоголи. Так, например, при взаимодействии 61 *г* фракции 198—200° с 54 *г* натрия и 244 *г* абсолютного спирта получено 32 *г* нафтенового алкоголя, а 33 *г* фракции 203—206° дали, при соответствующей обработке, 25 *г* искомого алкоголя. По разложении водой продуктов реакции и удалении спирта кипячением с дефлегматором, оставшийся в виде маслянистого слоя нафтеновый алкоголь перегонялся с водяным паром и извлекался эфиром. Такой обработке были подвергнуты все указанные выше фракции после их восстановления, а оставшиеся невосстановленными кислоты обратно выделялись из щелочного раствора. Таких невосстановившихся кислот больше дали низшие фракции эфиров. Эти кислоты были фракционированы (20 *мм*) и разделились так:

Т. кип ,°С	n_D^{14}
1) 144—144,5	1,4536
2) 144,5—145	1,4539
3) 145—146	1,4540
4) 146—150	1,4548
5) 150—152	1,4557

Для того чтобы убедиться в их составе, крайние фракции были анализированы:

Фракция 1. 0,1600 *г* вещ.: 0,3949 *г* CO_2; 0,1483 *г* H_2O
» 5. 0,1600 *г* вещ.: 0,4043 *г* CO_2; 0,1494 *г* H_2O
Для 1 фракции найдено %: C 67,32; H 10,37
» 5 » найдено %: C 68,92; H 10,45
$C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: C 67,53; H 9,93
$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,17; H 10,33

Отсюда следует, что низшие фракции состоят из гептанафтенкарбоновой, а высшие — из октанафтенкарбоновой кислоты. Фракции 1, 2 и 3 были вновь этерифицированы и превращены в метиловые эфиры: т. кип. 186—189 и 192—195° (743 *мм*).

Анализ фракции 186—189°:

0,2099 *г* вещ.: 0,5319 *г* CO_2; 0,1992 *г* H_2O
Найдено %: C 69,10; H 10,62
$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,16; H 10,33

Эта фракция состоит, следовательно, из метилового эфира гептанафтенкарбоновой кислоты. Ашан указывает [17], что из метилового эфира (190—192°) ему удалось в чистом виде выделить гептанафтенкарбоновую кислоту с т. кип. 237—239°.

Таким образом, оказывается, что метиловый эфир гептанафтенкарбоновой кислоты перегоняется в довольно широких пределах и представляет, значит, смесь нескольких изомеров. Чтобы определить, при какой температуре кипения к метиловому эфиру гептанафтенкарбоновой кислоты начинает примешиваться высший гомолог, был произведен анализ фракции 202—204° (750 *мм*), выделенной после новой перегонки фракций 6 и 7 метиловых эфиров нафтеновых кислот:

0,1954 *г* вещ.: 0,5006 *г* CO_2; 0,1850 *г* H_2O
Найдено %: C 69,87; H 10,59
$C_9H_{16}O_2$ Вычислено %: C 69,17; H 10,33
$C_{10}H_{18}O_2$ Вычислено %: C 70,55; H 10,66

Анализ указывает, что в этой фракции содержится около 50% высшего гомолога. Можно принять, что в тщательно выфракционированных метиловых эфирах низших нафтеновых кислот только к фракциям с температурой кипения от 200° начинает примешиваться метиловый эфир октанафтенкарбоновой кислоты, и это тем более вероятно, что свободную кислоту состава $C_9H_{16}O_2$ Ашан [17] выделил из ее метилового эфира с т. кип. 209—213°. Таким образом, мы должны признать, что метиловые эфиры

гептанафтенкарбоновой кислоты кипят в широких пределах 186—200°, а это указывает на то, что отвечающая им природная нафтеновая кислота состоит из ряда изомеров. Каково же строение этих изомеров? Можно было принять, что среди них преобладают изомерные гексагидротолуиловые кислоты (по обозначению Марковникова [18] метилнафтеновые кислоты), метиловые эфиры которых (*о*-, *м*- и *п*-) соответственно кипят при 188—190, 196—197 и 190—192°.

Первичные нафтеновые алкоголи

Как выше было сказано, каждая из приведенных семи фракций нафтеновых эфиров была отдельно восстановлена, а главная масса полученного из нее алкоголя, после тщательной фракционировки, подвергнута анализу. Привожу температуру кипения разных фракций алкоголей так, как они были выфракционированы при их получении; их лучепреломление и удельный вес определены для двух фракций (3 и 6).

	Т. кип., °С		n_D^{20}	
1)	195—196,5	(746 *мм*)	1,4530	
2)	196,5—198,5	(746 *мм*)	1,4532	
3)	197—199	(760 *мм*)	1,4539;	d_4^{16} 0,8992; n_D^{16} 1,4550
4)	197—202	(760 *мм*)	1,4540	
5)	198,5—200,5	(760 *мм*)	1,4552	
6)	199—201	(760 *мм*)	1,4541;	d_4^{16}0,8993; n_D^{16}1,4551
7)	201—203	(753 *мм*)	1,4548	
8)	204—207	(762 *мм*)	1,4551	
9)	207—210	(764 *мм*)	1,4565	

Молекулярная рефракция определялась только для фракций 3 и 6; MR_D 38,65 и 38,66. Теоретически нужно: MR_D 38,47.

Анализы полученных алкоголей:

1)	0,1785 *г* вещ.	: 0,4908 *г* CO_2;	0,2055 *г* H_2O
2)	0,1547 » »	: 0,4246 » CO_2;	0,1763 » H_2O
3)	0,.680 » »	: 0,4620 » CO_2;	0,1944 » H_2O
3а)	0,1171 » »	: 0,3215 » CO_2;	0,1329 » H_2O
4)	0,1198 » »	: 0,3307 » CO_2;	0,1380 » H_2O
5)	0,1272 » »	: 0,3516 » CO_2;	0,1458 » H_2O
6)	0,1371 » »	: 0,3764 » CO_2;	0,1560 » H_2O
7)	0,1511 » »	: 0,4166 » CO_2;	0,1725 » H_2O
8)	0,1665 » »	: 0,4594 » CO_2;	0,1884 » H_2O
8а)	0,1616 » »	: 0,4555 » CO_2;	0,1859 » H_2O
9)	0,1275 » »	: 0,3536 » CO_2;	0,1464 » H_2O

Найдено %:	1)	C 74,99;	H 12,88
	2)	C 74,85;	H 12,75
	3)	C 74,87;	H 12,70
	3а)	C 74,99;	H 12,95
	4)	C 75,26;	H 12,89
	5)	C 75,34;	H 12,82
	6)	C 74,89;	H 12,74
	7)	C 75,18;	H 12,77
	8)	C 75,19;	H 12,87
	8а)	C 75,25;	H 12,66
	9)	C 75,63;	H 12,85
$C_8H_{16}O$. Вычислено %:		C 74,94;	H 12,59

Произведенные анализы указывают, что полученный ряд алкоголей, за исключением фракции 9 (207—210°), происшедшей восстановлением метилового эфира с т. кип. 203—206°, отвечает по своему составу октанафтеновым алкоголям. Так назовем пока эти изомерные алкоголи, кипящие от 195 до 207°. К фракции 207—210° лишь наполовину примешан высший гомолог, нонанафтеновый алкоголь, который содержит 76,0% углерода и 12,74% водорода. Мы далее увидим, что нонанафтеновые алкоголи первичного характера, получаемые восстановлением эфиров кислот, начинают кипеть с 211°. Таким образом, сделанное раньше заключение, что подвергнутые восстановлению эфиры с т. кип. 186—200° суть производные гептанафтенкарбоновой (октанафтеновой) кислоты, подтверждается превращением их в октанафтеновые алкоголи. В литературе [19] имеются данные об одном спирте состава $C_8H_{16}O$, полученном Петровым при восстановлении метилового эфира нафтеновых кислот, кипящего при 177—178°. Этот алкоголь обладает очень низкой температурой кипения (183—184°) и, по-видимому, далеко не однороден, так как из него отнятием воды произошел непредельный углеводород, содержавший толуол: к спирту Петрова примешан, без сомнения, низший гомолог.

Углеводороды из нафтеновых алкоголей

Из алкоголей через иодиды переходим к углеводородам. На 2 моля алкоголя действовали одним атомом красного фосфора и тремя атомами иода. В колбу, где была смесь алкоголя с фосфором, вводили небольшими количествами иод и, когда заканчивалась реакция, нагревали еще 2—3 часа на водяной бане. Такому приготовлению иодидов в отсутствие воды мы давали предпочтение перед нагреванием алкоголя с дымящей иодистоводородной кислотой в запаянных трубках, чтобы избежать изомерных превращений. Отдельно взятые фракции алкоголей обращались в иодиды, которые промывались слабой щелочью, водой и вводились затем в реак-

цию с цинковой пылью в присутствии 75—80%-ного спирта. Для примера приводим данные, полученные для фракции 198,5—200,5°. 20 *г* этого нафтенового алкоголя дали 40 *г* иодида (95% от теории), из которого получено было 18 *г* (86% от теории) углеводорода. Обработав так все приведенные выше фракции, мы имели в своем распоряжении свыше 60 *г* углеводородов, происшедших из нафтеновых алкоголей. Соединив близкокипящие части этих углеводородов и подвергнув их новой фракционировке, мы разделили полученные углеводороды на следующие фракции:

	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{22}
1)	124,5 126,5	1,4218	0,7664
2)	126,5—128,5	1,4221	0,7691
3)	128,5—130	1,4230	0,7695 (128,5—136°)
4)	130—132	1,4236	
5)	132—136	1,4239	
6)	136—138	1,4251	
7)	138—142	1,4265	

Первая фракция имеет n_D^{22} 1,4202; откуда MR_D 37,03; теория требует MR_D 36,82. Главная масса углеводородов отошла до 132°; вышекипящие фракции получены были только из алкоголей с т. кип. 201—207°.

Происшедшие из нафтеновых кислот углеводороды по общим своим свойствам близки к замещенным гексаметиленовым и пентаметиленовым формам. Они предельного характера, пассивно ведут себя по отношению к перманганату и крепкой серной кислоте, имеют приятный бензиновый запах с легким ароматическим оттенком, а по составу отвечают общей формуле C_nH_{2n}, что подтверждается анализом:

Фракция 124,5—126,5°. 0,1380 *г* вещ.: 0,4343 *г* CO_2; 0,1795 *г* H_2O
Фракция 128,5—130°. 0,1049 » » : 0,3290 » CO_2; 0,1357 » H_2O
Найдено %: C 85,83; H 14,57
Найдено %: C 85,55; H 14,45
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

Небольшая часть фракции 124,5—126,5° была обработана бромом в присутствии бромистого алюминия, причем в очень незначительном количестве получен был ароматический пербромид, плавящийся при 245° без разложения, что служит доказательством того, что малые количества гексагидроксилола имелись в данной фракции.

Дегидрогенизация углеводородов

Катализатор — платиновая чернь [6] (35 *г*), приготовленная восстановлением платинохлористоводородного аммония муравьиной кислотой и щелочью,— расположен был равномерным слоем (50 *см*) в стеклянной

трубке длиной в 90 *см* при диаметре 10 *мм*. Трубка была помещена в электрическую печь и при пропускании вполне очищенного и сухого водорода была постепенно нагрета до 300°. В это время ток водорода прекращался, и в трубку с катализатором медленно вводился углеводород, капля за каплей (20—25 капель в мин.), через маленькую делительную воронку. Приемник для продуктов катализа был соединен с промывалкой, которая позволяла судить о темпе выделения водорода при катализе. Взято в катализ 16,7 *г* нафтенового углеводорода из трех первых фракций с т. кип. 124,5—130°. При первом проведении через катализатор заметно было очень слабое выделение водорода. Полученный конденсат показал n_D^{20} 1,4252; он вновь был проведен через трубку, и операция эта была повторена 3 раза, после чего совершенно незаметно было дегидрогенизационного процесса. Катализат имел n_D^{20} 1,4270. Получен он был в виде бесцветной, без малейших признаков глубокого разложения жидкости в количестве 15 *г*. Для удаления образовавшегося в очень малом количестве ароматического углеводорода катализат тщательно взбалтывался с дымящей (7% SO_3) серной кислотой, которая, как показал предварительный опыт, быстро и нацело поглощала ксилол. Промытый и высушенный углеводород при фракционировке дал три фракции: 124—126, 126—129 и 130—132° (760 *мм*). Более половины всего углеводорода составляла первая фракция.

Фракция 124—126°. 0,1325 *г* вещ.: 0,4148 *г* CO_2; 0,1673 *г* H_2O
Фракция 126—129°. 0,1148 » » 0,3605 » CO_2; 0,1462 » H_2O
Фракция 130—132°. 0,1629 » » 0,5139 » CO_2; 0,2075 » H_2O

Найдено %: C 85,37; H 14,13
Найдено %: C 85,71; H 14,25
Найдено %: C 86,02; H 14,26
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

Определение физических констант дало следующий результат:

124—126° (испр.); d^{20}0,7713; d_4^{20} 0,7700; n_D^{20} 1,4245;
130—132° (испр.); d^{20} 0,7747; d_4^{20} 0,7733; n_D^{20} 1,4260

Определение молекулярного веса по методу В. Мейера в парах дифениламина: 0,0738 *г* фракции 124—126° вытеснили 16,4 *мл* азота (18°; 734 *мм*). D 3,93; теоретически нужно 3,88. Молекулярный вес найден по формуле:

$M = 61{,}900 \quad S \cdot T / v \cdot b = 112{,}8$. C_8H_{16}. Вычислено M 112,1
Найдено MR_D 37,18; вычислено для C_8H_{16} MR_D 36,82

Все приведенные опытные данные говорят за то, что после катализа углеводород мало изменился и освобожденный от весьма малой примеси гексагидроароматического углеводорода (гексагидроксилола) представляет

в оставшейся главной массе исключительно циклические формы негексаметиленового ряда. Высшие фракции углеводородов, полученных из нафтеновых спиртов, 130—132 и 132—136° (750 *мм*), соединенные вместе, также были подвергнуты дегидрогенизационному катализу в указанных выше условиях: водорода в этом случае почти не выделялось; лучепреломление очень мало увеличилось: n_D^{20} 1,4246 → n_D^{20} 1,4268.

После обработки дымящей серной кислотой главная часть отошла при перегонке при 130—132° (760 *мм*).

Более высококипящие фракции углеводородов того же происхождения, из нафтеновых спиртов, 136—138 и 138—142°, были соединены вместе и подвергнуты также катализу в той же трубке, что и в предыдущем случае. Углеводород, прошедший над катализатором, не изменил почти своих свойств: n_D^{20} 1,4265 ⟶ n_D^{20} 1,4271. Тем не менее он был промыт дымящей серной кислотой: наблюдалось слабо-желтое окрашивание последней. После перегонки над натрием углеводород в главной части кипел при 136—137,5° (испр.): d^{20} 0,7757; d_4^{20} 0,7744; n_D^{20} 1,4259; найдено MR_D 41,73; вычислено для C_9H_{18} MR_D 41,43.

Чтобы убедиться в молекулярном весе этого углеводорода, была определена его плотность пара по В. Мейеру в атмосфере сухого азота: 0,0743 *г* вещ. вытеснили 15,4 *мл* собранного над водой азота при 17° и 736 *мм*, дав плотность пара 4,19; для C_9H_{18} теория требует 4,34. Молекулярный вес найден равным 120. Теоретический молекулярный вес равен 126,14. Небольшое отклонение от формулы C_9H_{18} объясняется примесью кипящей ниже фракции, отвечающей октанафтену; такой же молекулярный вес найден и для фракции 130—132° (119,8). Высшие фракции состоят, таким образом, из смеси октанафтена с нонанафтеном.

Тот самый катализатор, который пассивно относился к этим нафтенам, при испытании его на гексаметилен, или на гексагидроксилол, или на ментан, продолжает быть активным по отношению к последним. Не остается сомнения, следовательно, в том, что нафтены, полученные из нафтеновых кислот, в главной массе своей не способны к дегидрогенизационному катализу, а это говорит за весьма малое содержание в них гексагидроароматических или гексаметиленовых циклов.

Приведенные выше опытные данные показывают, что 8 фракций нафтеновых алкоголей с т. кип. 195—207° обнаружили один и тот же состав и получены нами из метиловых эфиров изомерных гептанафтенкарбоновых кислот. Отвечающие этим алкоголям изомерные углеводороды могут быть только состава C_8H_{16}, но, как показало отношение их к дегидрогенизационному катализу, в главной массе своей эти углеводороды не являются производными гексаметилена.

Надо было, однако, в этом окончательно убедиться. Главная фракция углеводорода состава C_8H_{16} отошла при 124—126° (испр.), а потому необходимо было произвести сравнение свойств данного углеводорода

с гексагидро-*о*-ксилолом, имеющим температуру кипения, близкую к нашему углеводороду. Для чистого индивидуального *о*-ксилола Моди [20] установил т. кип. 144,5° (испр.); *о*-ксилол был перегнан (143,3—143,6°; 745 *мм*) и показал n_D^{20} 1,5048. Он был подвергнут каталитическому восстановлению в присутствии свежей платиновой черни. Нужно заметить, что чернь, служившая для многократных опытов дегидрогенизации (300—310°), становится малоактивным гидрогенизующим фактором, продолжая еще сохранять свои дегидрогенизующие свойства.

Около 30 *г* платиновой черни были помещены в трубку, последняя нагрета в токе водорода до 150—160°, и *о*-ксилол вводился через делительную воронку довольно быстрым темпом (30 капель в мин.). Поглощение водорода шло очень энергично; после трех проведений через катализатор показатель преломления стал постоянным (n_D^{19} 1,4329). Испытание на полноту восстановления взбалтыванием с дымящей (7% SO_3) серной кислотой показало, что ксилола в полученном гексагидро-*о*-ксилоле совершенно не заключается. После промывания, сушения и перегонки над натрием весь углеводород без остатка перешел при 126,8—127,3° (748 *мм*) или 127,5—128° (испр.). Остальные константы гексагидро-*о*-ксилола таковы: d^{20} 0,7903; d_4^{20} 0,7886 (d_4^{20} 0,7893 с поправкой на взвешивание в пустоте); n_D^{20} 1,4321; MR_D 36,82. Теория требует MR_D 36,82.

Из этих данных видно, что между физическими константами вполне индивидуального гексагидро-*о*-ксилола и нашим октанафтеном нет ничего общего. Таким образом, не только в силу пассивного отношения к катализу, но и по другим существенным признакам своим октанафтен из гептанафтенкарбоновой кислоты не может быть одним из изомеров гексагидроксилолов или представлять смесь их. К природной гептанафтенкарбоновой кислоте лишь в самых малых количествах примешаны гексагидроароматические кислоты, а потому при переходе от нее к углеводородам среди последних лишь в очень незначительном количестве встречаются гексагидроксилолы, которые легко удаляются дегидрогенизационным катализом.

Таким образом, из сообщенного здесь материала можно сделать вывод, что природная гептанафтенкарбоновая кислота представляет смесь нескольких изомеров, из которых на долю гексагидротолуиловых кислот приходится весьма ограниченная часть, главная же масса гептанафтенкарбоновых кислот построена из других циклов. Два низших представителя нафтеновых кислот, сравнительно хорошо давно изученных (Ашан, Марковников), являются гомологами одной и той же кольчатой системы, резко отличной от гексаметиленового ядра. Ранее сделанное Ашаном [21] заключение, что нафтеновые кислоты $C_7H_{12}O_2$ и $C_8H_{14}O_2$ не являются гомологами, но принадлежат к разным полиметиленовым рядам, не оправдывается. Это производные одного и того же полиметиленового ядра, преобладающего в этих природных продуктах. Гексаметиленовое ядро не

играет существенной роли в образовании нафтеновых кислот, и это видно еще, например, из того, что Ашану не удалось среди низших нафтеновых кислот констатировать присутствие гексагидробензойной кислоты. Я также не мог при внимательном исследовании этого вопроса выделить хотя бы небольшие количества гексагидробензойной кислоты из фракций метиловых эфиров нафтеновых кислот, кипящих при 180—186°.

Не только низшие, но и высшие нафтеновые кислоты, как это мы дальше увидим, не являются в главной массе своей гексагидроароматическими кислотами.

Если нафтеновые кислоты являются производными нафтенов и образовались окислением боковых цепей нафтенового ядра или сами нафтены произошли из нафтеновых кислот, то можно было ожидать близкой генетической связи между природными нафтенами и нафтенами, искусственно нами полученными из нафтеновых кислот. Такая связь, как увидим дальше, действительно и наблюдается сравнением свойств нефтяного изооктанафтена с нашим октанафтеном из гептанафтенкарбоновой кислоты, в особенности, если природный изооктанафтен подвергнуть предварительно дегидрогенизации для удаления малых количеств содержащегося в нем гексагидроароматического углеводорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйхлер. Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, 46, 274, 1874.
2. C. Hell, E. Meidinger. Ber., **7**, 1216, 1874.
3. К. Залозецкий. Ber., **24**, 1808, 1891.
4. К. В. Харичков, ЖРХО, **29**, 691, 1897.
5. O. Aschan. Ber., **23**, 867, 1890; **24**, 1864, 2617, 2710, 1891; **25**, 886, 3661, 1892.
6. H. Colman, W. Perkin. Ber., **21**, 741, 1888.
7. В. В. Марковников, В. Оглоблин. ЖРХО, **15**, 329, 1883,
8. В. В. Марковников, И. Шпади. Ber., **20**, 1851, 1887.
9. Н. Д. Зелинский. Ber., 28, 780, 1895 [121].
10. Ф. Бейльштейн, А. Курбатов. Ber., **13**, 1818, 2028, 1880.
11. В. В. Марковников, И. Шпади. Ber., **20**, 1850, 1887.
12. В. В. Марковников. ЖРХО, **25**, 631, 1893; **24**, 556, 1892.
13. В. В. Марковников. ЖРХО, **24**, 178, 1892; Ber., **30**, 974, 1897.
14. Н. Д. Зелинский, М. Рузский. Ber., **29**, 405, 1896; **35**, 2678, 1902[122].
15. В. В. Марковников. ЖРХО, **25**, **639**, 1893.
16. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **43**, 1220, 1911; **45**, 52, 1913; Ber., **44**, 3121, 1912; **45**, 3678, 1912[123].
17. O. Aschan. Ber., **23**, 867, 1890.
18. В. В. Марковников. ЖРХО, **25**, 632, 1893.
19. И. Петров. ЖРХО, **43**, 1200, 1911.
20. См.: W. Perkin. J. Chem. Soc., **77**, 277, 1900.
21. O. Aschan. Ber., **25**, 3661, 1892.

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Статья 2

Совместно с Е. С. ПОКРОВСКОЙ

ЖРХО, 55, 124—136, 1924

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Опытная часть

Метиловые эфиры хорошо очищенных нафтеновых кислот, кипящие выше 200°, были подвергнуты тщательной многократной фракционировке, и выделенные фракции анализировались, причем получены следующие результаты:

Фракция 1. 202 —204° (750 *мм*); 0,1954 *г* вещ.: 0,5006 *г* CO_2; 0,1850 *г* H_2O
Найдено %: C 69,87; H 10,59

Фракция 2. 208,5—211° (753 *мм*); 0,1964 *г* вещ.: 0,5066 *г* CO_2; 1885 *г* H_2O
Найдено %: C 70,34; H 10,74

Фракция 3. 216 —218,5° (736 *мм*); 0,1070 *г* вещ.: 0,2812 *г* CO_2; 0,1076 *г* H_2O
Найдено %: C 71,66; H 11,28

Фракция 4. 218,5—220,5° (736 *мм*); 0,1107 *г* вещ.: 0,2910 *г* CO_2; 0,1117 *г* H_2O
Найдено %: C 71,71; H 11,29

Фракция 5. 220,5—223° (736 *мм*); 0,1168 *г* вещ.: 0,3075 *г* CO_2; 1155 *г* H_2O
Найдено %: C 71,78; H 11,06

Фракция 6. 229 —231° (737 *мм*); 0,1194 *г* вещ.: 0,3184 *г* CO_2; 0,1159 *г* H_2O
Найдено %: C 72,73; H 10,86

Фракция 7. 231 —233° (737 *мм*); 0,2193 *г* вещ.: 0,5824 *г* CO_2; 0,2143 *г* H_2O
Найдено %: C 72,43; H 10,93

$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 70,55; H 10,66
$C_{11}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 71,68; H 10,92
$C_{12}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 72,66; H 11,19

Марковников и Оглоблин, анализируя метиловые эфиры нафтеновых кислот для фракций 205—210 и 226—229°, нашли соответственно углерода и водорода 72,70 и 10,95%; 74,27 и 11,21%. Наши же анализы указывают, что в пределах этих же температур кипения мы имеем дело с метиловыми эфирами октанафтенкарбоновой и деканафтенкарбоновой кислот. Метилового эфира ундеканафтенкарбоновой кислоты во фракции, кипящей при 226—229°, содержаться не может.

Из приведенных нами данных видно, что только первая фракция по содержанию углевода не вполне отвечает метиловому эфиру октанафтенкарбоновой (нонанафтеновой) кислоты. Остальные фракции по своему составу представляют метиловые эфиры октанафтен-, нонанафтен- и деканафтенкарбоновых кислот.

Приводим физические свойства этих эфиров в следующей таблице:

Т. кип. 208,5—211°; d_4^{17} 0,9403; n_D^{17} 1,4422;
найдено MR_D 47,89; вычислено для $C_{10}H_{18}O_2$ MR_D 47,83

Т. кип. 216—218,5°; d_7^{16} 0,9399; n_D^{16} 1,4447;
найдено MR_D 52,11; вычислено для $C_{11}H_{20}O_2$ MR_D 52,45

Т. кип. 218—220,5°; d_4^{16} 0,9398; n_D^{16} 1,4452
найдено MR_D 52,18; вычислено для $C_{11}H_{20}O_2$ MR_D 52,45

Т. кип. 220,5—223,5°; d_4^{16} 0,9400; n_D^{16} 1,4458
найдено MR_D 52,22; вычислено для $C_{11}H_{20}O_2$ MR_D 52,45

Т. кип. 229—231°; d_4^{12} 0,9437; n_D^{12} 1,4498
найдено MR_D56,41 ; вычислено для $C_{12}H_{22}O_2$ MR_D 57,07

Т. кип. 231—233°; d_4^{12} 0,9445; n_D^{12} 1,4500;
найдено MR_D 56,40; вычислено для $C_{12}H_{22}O_2$ MR_D 57,07

Для высших двух фракций более значительное отступление молекулярной рефракции от теоретической объясняется небольшой примесью к ним эфира низшего гомолога нафтеновой кислоты.

Переход от эфиров к алкоголям и углеводородам

Фракция 208,5—211° в количестве 60 *г* восстанавливалась натрием в абсолютном спирте. По разложении продуктов реакции водой спирт был удален отгонкой с хорошо действующим дефлегматором; выделившийся маслянистый слой перегнан с водяным паром. Полученный алкоголь взят в эфир, высушен сплавленным поташом и подвергнут фракционированной перегонке. Всего получено 35 *г*, из которых главная часть (28 *г*) отошла при 211—213° (760 *мм*) и гораздо меньшая — при 213—215°. Алкоголь обладает приятным цветочным запахом.

1. 0,1444 *г* вещ.: 0,4014 *г* CO_2; 0,1666 *г* H_2O
2. 0,1599 » » : 0,4447» CO_2; 0,1832 » H_2O

1. Найдено %: C 75,78; H 12,91
2. Найдено %: C 75,84; H 12,82

$C_9H_{18}O$. Вычислено %: C 76,00; H 12,74

Удельный вес фракции d_4^{20} 0,8965, а лучепреломление ее n_D^{20} 1,4558, откуда MR_D 43,03; вычислено для C_9H_{18} MR_D 42,94.

Так как состав обеих фракций полученного алкоголя был один и тот же, то обе они переведены в иодид обработкой иодом и аморфным фосфором при нагревании на водяной бане. Из 21 *г* первой фракции алкоголя получено 33 *г* иодида, а из 7 *г* второй — 11 *г* иодида. Каждый из них в отдельности вводился в реакцию с цинковой пылью в присутствии

водного алкоголя при слабом нагревании; восстановление идет быстро и дает хороший выход (13—14 *г*) на углеводороды, которые и были отогнаны с водяным паром. Полученные углеводороды были обработаны конц. серной кислотой, которая на них не действовала. После фракционировки над натрием выделены две главные части 141,5—145 и 146—148° (757 *мм*), имевшие соответственно удельные веса d_4^{20} 0,7768 и 0,7806.

Как первая, так и вторая фракции полученного углеводорода подвергнуты дегидрогенизационному катализу по методу Зелинского [1] при 300—310° под влиянием палладиевой черни. Дегидрогенизация протекала слабо, выделение водорода было незначительным.

До катализа первый углеводород имел n_D^{22} 1,4260.

После первого прохождения над катализатором n_D^{19} 1,4321, после второго — n_D^{19} 1,4376, после третьего — n_D^{19} 1,4380. До катализа второй углеводород имел n_D^{20} 1,4283. После первого прохождения над катализатором n_D^{20} 1,4315. При следующем прохождении лучепреломление перестало увеличиваться.

Дегидрированные углеводороды были обработаны дымящей (7% SO_3) серной кислотой для удаления образовавшихся в небольшом количестве ароматических углеводородов; серная кислота лишь слабо окрашивается при этом в золотисто-зеленоватый цвет, и не наблюдается заметного разогревания. После промывания и высушивания освобожденный от ароматических соединений углеводород был подвергнут фракционированной перегонке, причем главная часть (10 *г*) перешла от 142 до 144° и очень малая часть — при 144—148°.

Первая главная фракция была анализирована:

0,1305 *г* вещ.: 0,4110 *г* CO_2; 0,1663 *г* H_2O
Найдено %: C 85,90; H 14,30
C_9H_{18}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

Удельный вес этого углеводорода d_4^{20} 0,7809; n_D^{20} 1,4306, откуда MR_D 41,75; вычислено для C_9H_{18} MR_D 41,43.

По свойствам этот нонанафтен весьма близок к синтетическому 1,2,4-триметилциклогексану [2] (гексагидропсевдокумолу) Зелинского и Реформатского, который кипит при 143—144° и его d_4^{18} 0,7807. Гексагидроароматическим углеводородом он, однако, не может быть, так как в нем отсутствует способность к дегидрогенизации.

Для того чтобы решить вопрос, не остались ли хотя бы в небольшом количестве гексагидроароматические углеводороды, не успевшие дегидрироваться, высшая фракция с т. кип. 144—148°, показавшая d_4^{20} 0,7821, была обработана бромом в присутствии бромистого алюминия.

При этом был получен маслянистый продукт обромления, выделивший небольшое количество кристаллов, которые по перекристаллизации

из толуола плавились при 225—230° с сильным разложением и почернением, что с несомненностью указывало, что эти кристаллы не представляют того или другого ароматического пербромида, так как последние отличаются большой постоянностью и не только плавятся, но и перегоняются *без разложения*. Полученный нами углеводород с т. кип. 142—144° и приведенными выше свойствами, состава C_9H_{18}, содержит то же количество атомов углерода, какое присуще нафтеновой кислоте, метиловый эфир которой был восстановлен в соответствующий алкоголь. Таким образом, октанафтенкарбоновая или нонанафтеновая кислота превращена в нонанафтен, который, будучи очищен дегидрогенизационным методом от небольшой примеси содержавшихся в нем производных гексаметилена, не может быть ни в коем случае замещенным гексагидробензолом. Он представляет производное иного цикла, вероятно, циклопентана.

По физическим свойствам своим этот углеводород довольно близок к синтетическому 1-метил-2-пропилциклопентану [3], полученному раньше одним из нас; он близок к синтетическому 1,3,5-триметилгексаметилену Зелинского и Наметкина [4] и к 1-метил-2-изопропилциклопентану Кижнера [5], но значительно отличается от изомерных с ним метилированных этилциклопентанов [6].

Сравним их между собой.

Нонанафтен из нонанафтеновой кислоты: т. кип. 142—144°;
d_4^{20} 0,7809; n_D^{20} 1,4306

1-Метил-2-пропилциклопентан: т. кип. 147,5—148°;
d_4^{20} 0,7806; n_D^{19} 1,4297

1-Метил-2-изопропилциклопентан: т. кип. 142°;
d_4^{20} 0,7792; n_D^{20} 1,4279

1,3,5-Триметилциклогексан: т. кип. 139°;
d_4^{20} 0,7746; n_D^{14} 1,4297

1,3-Диметил-5-этилциклопентан: т. кип. 135—137°;
d_4^{20} 0,7700; n_D^{20} 1,4213

1,3-Диметил-2-этилциклопентан: т.кип. 135--137°;
d_4^{20} 0,7703.

Полученный нами нонанафтен резко отличается, однако, от нефтяного нонанафтена, выделенного Марковниковым и Оглоблиным, кипящего при 135—136° и имеющего d^{20} 0,7652.

Деканафтен

Приведенные выше фракции 3, 4 и 5 метилового эфира нафтеновых кислот отвечают по своему составу, как было показано, нонанафтенкар-

боновой (деканафтеновой) кислоте или, вернее, изомерным деканафтеновым кислотам.

Фракция 3. 216—218,5° в количестве 90 *г* была восстановлена по предыдущему, причем получено отогнанного с паром нафтенового алкоголя 41 *г*.

Фракция 4. 218,5—220,5° (95 *г*) по восстановлении дала 55 *г* алкоголя.

Фракция 5. 220,5—223° (125 *г*) дала 85 *г* алкоголя.

В первых двух случаях восстановление велось не в строго абсолютном спирте, почему и выходы на алкоголь несколько ниже.

Алкоголи, происшедшие из указанных фракций эфиров, фракционировались сперва отдельно, но затем соответствующие части соединялись вместе и подвергались вновь повторной перегонке. В конечном итоге нами были выделены четыре главные фракции: 1. 216—219° (26 *г*); 2. 219—221° (35 *г*); 3. 221—223° (33 *г*); 4. 223—225° (26 *г*). Части, кипевшие до 219° и выше 225°, ближайшему исследованию пока не подвергались.

1. 0,1103 *г* вещ.: 0,3123 *г* CO_2; 0,1273 *г* H_2O
2. 0,1122 » » : 0,3175 » CO_2; 0,1313 » H_2O
3. 0,1030 » » : 0,2906 » CO_2; 0,1196 » H_2O
4. 0,1120 » » : 0,3149 » CO_2; 0,1297 » H_2O

1. Найдено %: C 77,21; H 12,91
2. Найдено %: C 77,18; H 13,09
3. Найдено %: C 76,95; H 12,99
4. Найдено %: C 76,67; H 12,96

$C_{10}H_{20}O$. Вычислено %: C 76,83; H 12,90

Не подлежит сомнению, что в наших руках имелся ряд изомерных алкоголей циклического предельного характера приведенного выше состава. Сопоставим их физические свойства:

Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено для $C_{10}H_{20}O$
216—219	0,8964	1,4560	47,30	47,55
219—221	0,8965	1,4578	47,46	
221—223	0,8974	1,4580	47,43	
223—225	0,8985	1,4595	47,50	

Все эти фракции алкоголей, каждая в отдельности, реакцией с иодом в присутствии фосфора переведены в иодиды, а последние восстановлены цинковой пылью в водном спирте в углеводороды. Превращение нафтеновых алкоголей в углеводороды совершается очень гладко и дает хорошие выходы. Для примера приведем, что из 31 *г* алкоголя (221—223°) получено было 52 *г* иодида и 23 *г* углеводорода, что отвечает 85% от теории на взятый алкоголь. Углеводороды, образовавшиеся из четырех приведенных выше фракций алкоголей, фракционировались каждый в отдельности; соответствующие фракции соединялись и вновь подвергались

перегонке, причем выделились три главные фракции, которые обнаружили предельный характер и к перманганату относились пассивно: 1. 155—157° (10 *г*); 2. 157—159° (14 *г*) и 3. 159—161° (13 *г*) при 769 *мм*. Нижекипящие и вышекипящие части пока ближе не исследовались.

1. 0,1133 *г* вещ.: 0,3564 *г* CO_2; 0,1447 *г* H_2O
2. 0,1458 » » : 0,4573 » CO_2; 0,1863 » H_2O
3. 0,1297 » » : 0,4073 » CO_2; 0,1670 » H_2O

1. Найдено %: C 85,78; H 14,29
2. Найдено %: C 85,53; H 14,30
3. Найдено %: C 85,63; H 14,41

C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

Таким образом, анализом вполне установлена циклическая природа полученных углеводородов без заметной примеси углеводородов с открытой цепью.

Физические свойства:

1. d_4^{20} 0,7849; n_D^{20} 1,4305; MR_D 46,12
2. d_4^{20} 0,7860; n_D^{20} 1,4314; MR_D 46,14
3. d_4^{20} 0,7866
4. d_4^{13} 0,7918; n_D^{13} 0,4349; MR_D 46,12

Для $C_{10}H_{20}$ вычислено MR_D 46,03

Все приведенные здесь данные указывают, что в нашем распоряжении имелись исключительно циклические формы.

Для отделения полиметиленовых углеводородов ряда циклогексана от других циклов, все три фракции подвергнуты были дегидрогенизационному катализу в присутствии палладиевой черни. Водорода почти не выделялось, а значит, гексагидроароматических углеводородов во всех фракциях были лишь следы. При обработке дымящей (7% SO_3) серной кислотой последняя очень мало при этом окрасилась; углеводороды после промывания и сушения подвергались тщательной фракционировке, причем собраны были части: 1. 151—154°; 2. 154—157°; 3. 157—160° (750 *мм*). Фракция 1 дала не более 2 *г*, фракции 2 и 3 составляли главную часть полученных углеводородов (около 25 *г*), они и были подвергнуты анализу.

2. 0,1252 *г* вещ.: 0,3941 *г* CO_2; 0,1585 *г* H_2O
3. 0,1478 » » : 0,4646; » CO_2; 0,1847 » H_2O

2. Найдено %: C 85,84; H 14,07
3. Найдено %: C 85,72; H 13,97

C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

Фракция 2 имеет т. кип. 154—157°; d_4^{20} 0,7869; d_4^{10} 0,7942; n_D^{16} 1,4350; фракция 3 имеет т. кип. 157—160°; d_4^{20} 0,7906; $d_4^{10,5}$ 0,7995; n_D^{16} 1,4367; MR_D 46,15 и 46,19. Для $C_{10}H_{20}$ вычислено MR_D 46,03.

Несколько повышенный удельный вес после катализа объясняется тем обстоятельством, что углеводороды снова были фракционированы, и из них удалена более летучая часть, отошедшая до 154°.

Плотность пара определена в атмосфере азота по В. Мейеру: 0,0845 *г* фракции 154—157° вытеснили 15,4 *мл* азота (21°; 754 *мм*), откуда *D* 4,74 и *М* 135,8; 0,1309 *г* фракции 157—160° вытеснили 23,0 *мл* N (22°; 751 *мм*), откуда *D* 4,97 и *М* 142,2; вычислено для $C_{10}H_{20}$ *М* 140,16.

Полученные нами углеводороды состава деканафтена не могут быть, как выше доказано, производными гексаметилена; последние к тому же, за исключением 1,1,3,5-тетраметилциклогексана (т. кип. 146—148°) Зелинского и Пржевальского [7], кипят выше. Марковников и Оглоблин [8] для деканафтена дают т. кип. 160—162°. Из нефтяных деканафтенов известны еще изодеканафтен с т. кип. 150—152° из бибиэйбатской и балаханской нефти (Стародубский) [9], а также несколько вышекипящий (162—164°) α-деканафтен [10] и, наконец, β-деканафтен Рудевича [11] с т. кип. 168—170°.

В какой мере деканафтены из деканафтеновых кислот генетически связаны с деканафтенами, встречающимися в готовом виде в нефти, покажет дальнейшее исследование.

Ундеканафтен

Для исследования углеводородов из ундеканафтеновой (деканафтенкарбоновой) кислоты были взяты фракции 6 и 7 метиловых эфиров, анализ которых был приведен выше.

88 *г* фракции 6 (229—231°) и 55 *г* фракции 7 (231—233°) были восстановлены, как и в предыдущих случаях, и полученные алкоголи, после удаления спирта отгонкой, были извлечены эфиром. Соответственно было получено 56 и 40 *г* алкоголя, фракционировка которого дала три главные фракции: 1. 228—230° (23 *г*); 2. 230—232° (22 *г*) и 3. 232—234° (23 *г*); из них вторая и третья были анализированы:

2. 230—232°; 0,2021 *г* вещ.: 0,5755 *г* CO_2; 0,2340 *г* H_2O
3. 232—234°; 0,1319 » » : 0,3761 » CO_2; 0,1536 » H_2O

2. Найдено %: C 77,66; H 12,95
3. Найдено %: C 77,76; H 13,03
$C_{11}H_{22}O$. Вычислено %: C 77,59; H 13,03

Для анализированных фракций были определены физические константы:

2. d_4^{20} 0,8985; d_4^{9} 0,9037; $n_D^{15,5}$ 1,4621; MR_D 51,90
3. d_4^{20} 0,9000; d_4^{16} 0,0057; n_D^{16} 1,4630; MR_D 51,90

Вычислено для $C_{11}H_{22}O$ MR_D 52,15

Ввиду того что фракции алкоголей оказались одного и того же соста-

ва и представляли несомненную смесь изомеров, мы соединили их вместе, взяв и нижекипящую фракцию 228—230°, и превратили в иодид, причем из 66 *г* спирта было получено 92 *г* иодида, который, будучи взят непосредственно в реакцию с цинковой пылью и водным алкоголем, дал свыше 30 *г* углеводорода предельного характера; при фракционировке выделено несколько фракций, из которых главная 170—172° (свыше 10 *г*) имела следующие свойства: d_4^{20} 0,7935; d_4^{14} 0,7985; n_D^{14} 1,4378, откуда MR_D 50,65. Для $C_{11}H_{22}$ вычислено MR_D 50,63.

Главная фракция вместе с частью, кипевшей от 168 до 170°, соединены вместе и подвергнуты дегидрогенизационному катализу при 300° над очень деятельной платиновой чернью со скоростью прохождения 20 капель в минуту. Показатель преломления до катализа n_D^{15} 1,4361, а после однократного пропускания над катализатором n_D^{15} 1,4372. Водорода практически совсем не выделялось. После обработки дымящей (7% SO_3) серной кислотой углеводород был промыт, высушен и перегнан над натрием. Весь углеводород (около 9 *г*) был разделен на две части: 1. 165—168° и 2. 168—171°, которые и подвергнуты анализу:

1. 0,1901 *г* вещ.: 0,5963 *г* CO_2; 0,2441 *г* H_2O
2. 0,1498 » » : 0,4713 » CO_2; 0,1920 » H_2O

1. Найдено %: C 85,53; H 14,36
2. Найдено %: C 85,78; H 14,34

C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

Фракция 1 имеет: d_4^{20} 0,7913 и d_4^{10} 0,7988; n_D^{22} 1,4326.

Фракция 2 имеет: d_4^{20} 0,7929 и d_4^{11} 0,7990; n_D^{22} 1,4331; MR_D 50,63 и 50,59.

Молекулярная рефракция совпадает с вычисленной (50,63). Плотность пара определена по В. Мейеру в атмосфере азота. Фракция 165—168°: 0,0762 *г* вытеснили 12,2 *мл* N (21°; 754 *мм*); *D* 5,39; *M* 154,5. Фракция 168—171°: 0,1464 *г* вытеснили 23,7 *мл* N (21°; 751 *мм*); *D* 5,33; *M* 153,5; вычислено для $C_{11}H_{22}$ *D* 5,32 и *M* 154,2.

В дальнейшем исследовании мы исходили из метиловых эфиров, температура кипения которых лежала в широких пределах 239—255° (745 *мм*), и подвергли их восстановлению по предыдущему, имея в виду более тщательно выфракционировать полученный в конечном результате углеводород.

В общей сложности было взято 260 *г* метилового эфира с указанной температурой кипения, а получено 175 *г* алкоголя, извлеченного эфиром. Здесь алкоголь перегнался от 130 до 145° (20 *мм*). 163 *г* этого спирта были превращены в иодид (240 *г*), который по восстановлении цинковой пылью и водным алкоголем дал 120 *г* сырого углеводорода с небольшой примесью иодида; примесь эта оставалась, несмотря на продолжительное нагрева-

ние на водяной бане. Более высокомолекулярные иодиды восстанавливаются, по-видимому, несколько труднее.

После нагревания над натрием углеводород был подвергнут многократной фракционировке, и в итоге получено много фракций; из них для исследования взяты были две: 1. 178—181° и 2. 181—184°; вышекипящие и нижекипящие части были пока оставлены.

1. 0,1145 *г* вещ.: 0,3601 *г* CO_2; 0,1437 *г* H_2O
2. 0,1321 » » 0,4148 *г* CO_2; 0,1730 » H_2O
1. Найдено %: C 85,74; H 14,04
2. Найдено %: C 85,69; H 14,66

Для катализа над платиновой чернью (асбест, в массе и на поверхности которого осаждена чернь) взяты были обе фракции; смесь их показала n_D^{24} 1,4361. После первого проведения над катализатором показатель преломления n_D^{24} 1,4380; после второго проведения n_D^{24} 1,4400; после третьего проведения n_D^{22} 1,4412.

При первом и втором проведениях заметно было слабое выделение водорода. Для удаления образовавшихся ароматических углеводородов катализат был 2 раза обработан дымящей (10% SO_3) серной кислотой, промыт, высушен и перегнан над натрием. В главной массе своей нафтеновый углеводород перешел при 178—181° (740 *мм*).

0,1511 *г* вещ.: 0,4728 *г* CO_2; 0,1974 *г* H_2O
Найдено %: C 85,31; H 14,62
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,60; H 14,40

d_4^{20} 0,7955; d_4^{23} 0,7934; n_D^{23} 1,4338; MR_D 50,58. Для $C_{11}H_{22}$ вычислено MR_D 50,63.

Плотность пара, по В. Мейеру, определена в указанных выше условиях: 0,1143 *г* вещ. вытеснили 18,4 *мл* N (21°; 749 *мм*), откуда *D* 5,4 и *M* 153,5. Теоретический молекулярный вес 154,2.

Таким образом, и из фракций метиловых эфиров, кипящих выше 239°, путем их восстановления в алкоголи, а затем в углеводороды, получается ундеканафтен, что указывает на существование целого ряда деканафтенкарбоновых кислот, которые в конечном итоге дают изомерные ундеканафтены, кипящие от 165 до 181°.

Марковников и Оглоблин [12] для ундеканафтена из нефти дают т. кип. 179—181°. Тот вывод, который необходимо было сделать на основании всего сообщенного материала, является довольно неожиданным и для нас. В литературе вопроса о природе нафтеновых кислот установился взгляд, что в главной массе своей нафтеновые кислоты, в особенности высшие формы, должны являться производными гексаметилена, т. е. что это гексагидроароматические кислоты. Такое представление казалось тем более отвечающим действительности, что сами нафтены рассматривались

преимущественно как гексагидроароматические углеводороды, несмотря на то, что были факты, указывавшие, что в нефтяном бензине могут встречаться и пятичленные циклы. Гексанафтен отождествлялся с гексагидробензолом, гептанафтен — с гексагидротолуолом, октанафтен — с гексагидро-*м*-ксилолом, изооктанафтен — с гексагидро-*о*-ксилолом, нонанафтен — с 1,2,4-триметилгексаметиленом (гексагидропсевдокумолом). Первый опыт синтеза нафтенов, осуществленный Н. Д. Зелинским [13], привел, как известно, к ряду замещенных гексаметиленов, присутствие которых, то в большем, то в меньшем количестве, надо было признать в природных нафтенах, заведомо не представлявших однородных химических форм, тождественных с синтетическими производными циклогексана.

Мы приходим на основании опытных данных, таким образом, к заключению, что нафтеновые кислоты не являются, по крайней мере в главной массе своей, производными гексагидроароматических углеводородов. Ядро нафтеновых кислот, несомненно, циклического строения, но не из шести атомов углерода. Здесь могут быть разнообразные циклические формы с преобладанием какой-нибудь одной, по-видимому пентаметиленовой. Вопрос о детальном строении нафтеновых кислот подлежит еще исследованию.

Нашей работой показано еще, что нафтеновые кислоты, начиная с гептанафтенкарбоновой кислоты, не содержат кислот жирного ряда общей формулы $C_nH_{2n}O_2$ в сколько-нибудь значительных количествах: ни в алкоголях, ни в циклических углеводородах, полученных восстановлением нафтеновых кислот, нам не пришлось анализом констатировать присутствие форм с открытой цепью углеродных атомов. Тем не менее кислоты парафинового ряда все же содержатся среди нафтеновых кислот, но в весьма малом количестве. В скором времени мы приведем этому опытное доказательство.

Небезынтересно сравнить температуры кипения и удельные веса нафтенов, полученных нами восстановлением кислот с таковыми же природных нафтенов, выделенных из нефти.

	Т. кип., °С	d_4^{20}	
C_8H_{16}	124—126	0,7713 (d_4^{20} 0,7700)	n_D^{20} 1,4245
C_9H_{18}	136—137,5	0,7757 (d_4^{20} 0,7744)	n_D^{20} 1,4259
C_9H_{18}	142—144	0,7809	n_D^{20} 1,4306
$C_{10}H_{20}$	154—157	0,7869	n_D^{16} 1,4350
$C_{10}H_{20}$	157—160	0,7906	n_D^{16} 1,4367
$C_{11}H_{22}$	165—168	0,7913	n_D^{22} 1,4326
$C_{11}H_{22}$	168—171	0,7929	n_D^{22} 1,4331
$C_{11}H_{22}$	178—181	0,7955	n_D^{23} 1,4338

Природные нафтены

	Т. кип., °С	d_0^{20}		
C_8H_{16}	119	0,7714		d_0^{17} 0,7582
C_8H_{16}	119	0,7649		d_0^{18} 0,7503
C_8H_{16}	122,3	0,7768		d_0^{17} 0,7637
C_8H_{16}	122—124	0,7823		d_0^{20} 0,7670
C_9H_{18}	135—136	0,7808		d_0^{20} 0,7652
$C_{10}H_{20}$	150—152	0,8043		d_4^{20} 0,7896
$C_{10}H_{20}$	150—152	0,8072		d_0^{20} 0,7932
$C_{10}H_{20}$	160—162	0,7950		d_0^{15} 0,7830
$C_{10}H_{20}$	162—164	0,7936	—	—
$C_{11}H_{22}$	168,5—170	0 8076	(d_0^{20} 0,7929)	—
$C_{11}H_{22}$	179—181	0,8119	(d_0^{17} 0,7995)	d^{14} 0,8002

Это сравнение показывает, что нафтены, искусственно полученные из нафтеновых кислот, за исключением ундеканафтена, обладают значительно бо́льшим удельным весом, нежели природные нафтены. Принимая же во внимание, что первые освобождены были от присутствия в них малых количеств гексагидроароматических углеводородов, а последние содержат их в некотором количестве, и, несмотря на это, обладают меньшим удельным весом, можно прийти к заключению, что высшие нафтены главным образом состоят не из производных гексаметилена, а из других циклов с примесью к ним парафиновых углеводородов. В подтверждение такого взгляда будет представлен в скором времени опытный материал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **43**, 1220, 1911; **45**, 52, 1913; Ber., **44**, 3121, 1911; **45**, 3678, 1912 [124].
2. Н. Д. Зелинский, А. Н. Реформатский. Ber., **28**, 2943, 1895; **29**, 214, 1896 [125].
3. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **38**, 1288, 1906 [126].
4. Н. Д. Зелинский, С. С. Наметкин. ЖРХО, **37**, 630, 1905 [127].
5. Н. М. Кижнер. ЖРХО, **44**, 860, 1912.
6. Н. Д. Зелинский, И. Паппе. ЖРХО, **37**, 627, 1905; Н. Д. Зелинский, Н. Л. Глинка. ЖРХО, **39**, 1170, 1907 [128].
7. Н. Д. Зелинский, Е. С. Пржевальский. ЖРХО, **37**, 961, 1905 [129]
8. В. В. Марковников, В. Оглоблин. ЖРХО, **15**, 332, 1883.
9. Н. Н. Стародубский. ЖРХО, **22**, 64, 1890.
10. Студ. Зубков. ЖРХО, **25**, 382, 1893.
11. В. Рудевич. ЖРХО, **30**, 586, 1898.
12. В. В. Марковников, В. Оглоблин. ЖРХО, **15**, 335, 1883.
13. Н. Д. Зелинский. Ber., 28, 780, 1895; Н. Д. Зелинский, А. Н. Реформатский. Ber., **29**, 214, 1896; 30, 1537, 1897 [130].
14. В. В. Марковников, В. Оглоблин. ЖРХО, **15**, 237, 1883; **16**, 294, 1884; 18, 256, 1886; **25**, 282, 1893; **30**, 586, 1898; Ber., **16**, 1873, 1883; **18**, 186, 1885; **30**, 1213, 1898.

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЙ КАТАЛИЗ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Совместно с Б. А. КАЗАНСКИМ

Ber., **64**, 2265—2270, 1931 [131]

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

До сих пор Н. Д. Зелинским и его сотрудниками были подвергнуты каталитической дегидрогенизации только такие углеводороды нефти, температура кипения которых лежит ниже 150° [1]. Отношение углеводородов, кипящих выше 150°, к процессу каталитической дегидрогенизации до настоящего времени не изучено [2], хотя некоторые отдельные случаи дегидрогенизации такого рода высококипящих углеводородов известны, например дегидрогенизация гексагидроцимола или декалина [3], наличие которых в соответствующих погонах нефти можно ожидать.

В описанных здесь опытах дегидрогенизации были подвергнуты фракции от 170 до 200° бакинской нефти; при этом обнаружилось, что различные ее части состоят в среднем на 30% из гексагидроароматических углеводородов и обладают свойством отщеплять в присутствии платины в качестве катализатора водород и превращаться в ароматические углеводороды.

Было, однако, указано на то [4], что исследование погонов, кипящих выше 150°, по способу каталитической дегидрогенизации до сих пор наталкивалось на существенные экспериментальные трудности: побочные реакции, образование ненасыщенных углеводородов, отравление катализатора, так что этот метод казался пригодным для практического применения только к легким бензиновым углеводородам. Однако это заключение полностью опровергается всеми данными наших исследований в этом направлении.

Материал для опытов был получен путем фракционированной перегонки сырой бакинской нефти. Из 15,28 *кг* нефти с 2,2-метровым гемпелевским дефлегматором было собрано 2,94 *кг* фракции, кипящей между 170 и 200°.

Для удаления возможно присутствующих в ней ненасыщенных углеводородов, которые могли бы действовать отравляюще на катализатор, она была обработана следующим образом: собранная фракция, точнее, часть ее, многократно взбалтывалась по 15—20 мин. с 25 объемн. % конц. серной кислоты (d 1,84), и сильно окрашенная кислота отделялась. Это повторялось до тех пор, пока кислота не стала приобретать лишь слабую желтоватую окраску. При этом была удалена только незначительная часть фракции.

Очищенная таким образом фракция, кипящая в широком температурном интервале, вслед за этим была разделена тщательной дальнейшей фракционировкой с 90-сантиметровым дефлегматором Вигре на более узкие фракции, температуры которых довольно точно ограничивались 5°. Эти фракции снова стали реагировать, хотя и в очень слабой степени, с конц. серной кислотой, так что мы были вынуждены повторить очистку серной кислотой еще один раз и затем перегнать их над металлическим натрием.

Фракции, полученные таким путем, были проанализированы, причем оказалось, что их состав достаточно близко подходил к формуле C_nH_{2n}, т. е. что они состояли главным образом из циклических углеводородов. Эти фракции не были вполне свободны от ароматических углеводородов, что видно было по их частичному растворению в моногидрате серной кислоты (100%-ная кислота): при взбалтывании с двойным объемом моногидрата из некоторых фракций поглощалось еще до 7 объемн. %. Поглощенные объемы отмечались в каждом отдельном случае.

Дегидрогенизация проводилась таким образом, что углеводороды пропускались в 80-сантиметровой трубке диаметром 15—16 *мм* над платинированным углем (20%); трубка нагревалась в электрической печи до 300—310°. Приток углеводорода устанавливался со скоростью 6 капель в мин., или 10—12 *мл* в час. Мы старались при этом возможно более точно поддерживать постоянство температуры печи и скорость приливания углеводорода, так как обнаружили, что при более сильном нагревании (до 330—335°) и особенно при более медленном введении вещества (1—2 капли в мин.) наряду с процессом дегидрогенизации идет также образование небольших количеств веществ ненасыщенного характера. При соблюдении указанных условий работы катализатор оказался достаточно устойчивым, и его активность падала медленно; ее оказалось возможным восстановить путем переноса катализатора из трубки в фарфоровую чашку и слабого нагревания. Катализатор при этом раскалялся, уголь начинал тлеть на воздухе, и находящиеся на поверхности катализатора пленочки органической природы быстро сгорали. Через несколько минут чашка была накрыта стеклянным колпаком или стеклом, и после этого катализатор вновь был перенесен в трубку. Он снова стал работать с первоначальной активностью. Необходимо время от времени промывать водой катализаторы, регенерированные таким образом для того, чтобы удалить накопляющиеся в них следы карбоната калия.

Для количественного определения образующихся при дегидрировании ароматических углеводородов применялась серная кислота. Наиболее пригодная для этой цели кислота была найдена предварительными опытами: катализат узкой фракции, например, с т. кип. 183—189° взбалтывался в градуированном мерном цилиндре с пришлифованной пробкой с двойным объемом чистой конц. серной кислотой (*d* 1,84) до тех пор, пока не пре-

кратилось уменьшение объема углеводородного слоя. Поглощение составило 28,3 объемн. %. Таким же образом было проведено определение с удвоенным объемом моногидрата кислоты (100%) с новой пробой того же самого катализата, причем было поглощено 33,7 объемн. %; при повторной обработке двойным объемом этой же кислоты поглощения уже больше не происходило. При обработке новой порции этого же катализата половинным объемом дымящей (7% SO_3) кислоты поглощалось 32,7%, а при повторном воздействии половинного объема свежей кислоты такой же концентрации на полученный остаток произошло дальнейшее поглощение 6,6%; точно так же поглощение возросло при следующей обработке остатка в таких же условиях еще на 5,9 объемн. % и, вероятно, поглощение не вполне закончилось бы и при дальнейшем продолжении такой обработки дымящей кислотой.

Во всех случаях применения этой кислоты оказалось необходимым охлаждение водой; происходило выделение двуокиси серы, и сама кислота сильно чернела. Это указывает на то, что дымящая (7% SO_3) серная кислота не только поглощает ароматические углеводороды, но реагирует также с частью других углеводородов, содержащихся в катализате и не подвергающихся каталитической дегидрогенизации.

Для определения ароматических углеводородов в катализате сначала на основе отдельного опыта устанавливался объемный процент части фракции, поглощаемой моногидратом кислоты, а затем при таких же условиях производилось определение объемного процента поглощения в катализате по окончании процесса дегидрогенизации. Разность между обоими числами принималась равной процентному содержанию ароматических углеводородов в катализате. Эти числа, соответственно сказанному, пожалуй, имеют только относительное значение и скорее слишком низки, чем высоки.

Для того чтобы убедиться, извлекаются ли из катализата ароматические углеводороды описанным способом двойным объемом 100%-ной серной кислоты, достаточно количественно, мы подвергли узкую фракцию 183—189° по окончании дегидрирования двукратной последовательной обработке моногидратом. Остаток уже больше не реагировал с моногидратом, имело место слабое пожелтение углеводородного слоя без уменьшения его объема (n_D^{19} 1,4393). В деароматизируемой смеси было растворено затем 30,44 объемн. % цимола и определено его количество в приготовленном таким образом растворе описанным выше способом с моногидратом. Первое определение дало 31,54% (для остатка с n_D^{19} 1,4396), второе — 29,21% цимола (для остатка с n_D^{19} 1,4399). Таким образом, моногидрат удаляет цимол практически полностью.

Продукты, оставшиеся после дегидрирования пятиградусных фракций и после удаления ароматических углеводородов, перегонялись, после чего производилось определение их физических констант; последние оказались

пониженными по сравнению с константами, найденными для соответствующих фракций до дегидрогенизации. Эти фракции уже не реагировали больше с моногидратом и всегда кипели в более широком температурном интервале, достигавшем приблизительно 20°. Их состав очень близко подходил к формуле C_nH_{2n}.

Таким образом, оказывается, что погон бакинской нефти, переходящий между 170 и 200°, состоит главным образом из циклических углеводородов (циклопарафинов) и именно, как показывает каталитический процесс дегидрогенизации, преимущественно не из гексагидроароматических углеводородов, а из производных циклопентана, не подвергающихся каталитической дегидрогенизации. Эти выводы находятся в полном согласии с выводами, сделанными Н. Д. Зелинским в его работе [5] «Дегидрогенизационный катализ как метод в исследовании нафтенов» еще в 1923 г.

Описание опытов

Опыты дегидрогенизации

1. Фракция 173—180°; d_4^{20} 0,7922; $n_D^{13,5}$ 1,4432.

0,1532 *г* вещ.: 0,4814 *г* CO_2; 0,1942 *г* H_2O
Найдено %: C 86,29; H 14,18
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

Перед дегидрированием моногидрат серной кислоты поглощал 5 объемн. % этой фракции. Дегидрогенизация проводилась в указанных выше условиях в медленном токе водорода и продолжалась до тех пор, пока катализат не показывал уже дальнейшего изменения показателя преломления. В большинстве случаев оказывалось достаточным двукратное проведение фракции над катализатором. Сначала температура печи случайно поднялась до 330—355°, и дегидрирование некоторое время протекало при аномальных условиях, т. е. при слишком высокой температуре.

Активность примененного катализатора была определена по его дегидрирующей способности на чистом циклогексане; последний уже при однократном проведении над Pt-углем при 310° и скорости подачи 6 капель в мин. почти полностью превращался в бензол (n_D^{16} 1,5000). Катализат имел следующие свойства: т. кип. 160—191°; $d_4^{19,5}$ 0,8322; n_D^{15} 1,4687.

0,0934 *г* вещ.: 0,3005 *г* CO_2; 0,1067 *г* H_2O
Найдено %: C 87,74; H 12,78
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

При стоянии этот катализат желтеет; он обесцвечивает бромную воду и перманганат, т. е. содержит известные количества продуктов разложе-

ния (углеводороды ненасыщенной природы); на это указывают также несколько более высокие константы по сравнению с константами описанных ниже нормальных катализатов.

После дегидрирования моногидрат кислоты поглощал 48,5%, т. е. при дегидрировании образовались 48,5—5,0 = 43,5 объемн. % ароматических углеводородов и ненасыщенных продуктов разложения.

Деароматизированный катализат кипел после промывки и высушивания в пределах 161,5—180,5°; d_4^{20} 0,7884; n_D^{19} 1,4349.

0,1681 *г* вещ.: 0,5261 *г* CO_2; 0,2171 *г* H_2O
Найдено %: C 85,36; H 14,45
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

2. Фракция 178,5—182,5°; $d_4^{19,5}$ 0,8036; $n_D^{17,5}$ 1,4447.

0,1141 *г* вещ.: 0,3583 *г* CO_2; 0,1431 *г* H_2O
Найдено %: C 85,64; H 14,03
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

Перед дегидрированием моногидрат поглощал 6,7%. Дегидрирование было проведено с тем же катализатором и при тех же условиях, как указанные выше, но при температуре не превышающей 310°. Свойства катализата: т. кип. 168—192°; d_4^{20} 0,8258; $n_D^{17,5}$ 1,4637.

0,0926 *г* вещ.: 0,2971 *г* CO_2; 0,1073 *г* H_2O
Найдено %: C 87,50; H 12,97

Он не реагирует с бромной водой и перманганатом, имеет легкую синеватую флуоресценцию и нафталиновый запах. Моногидрат поглощает 40,9%, т. е. при дегидрогенизации образовалось 40,9—6,7 = 34,2 объемн. % ароматических углеводородов. После их удаления недегидрирующийся остаток имел следующие свойства: т. кип. 166—184°; $d_4^{19,5}$ 0,7884; n_D^{19} 1,4375.

0,1780 *г* вещ.: 0,5575 *г* CO_2; 0,2309 *г* H_2O
Найдено %: C 85,42; H 14,52
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,32

3. Фракция 181—186°; d_4^{20} 0,8023; n_D^{15} 1,4446.

0,1193 *г* вещ.: 0,3735 *г* CO_2; 0,1508 *г* H_2O
Найдено %: C 85,38; H 14,15
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

Эта фракция была обработана перед дегидрогенизацией не моногидратом, а один раз половиной объема слабодымящей серной кислоты (7% SO_3). Дегидрогенизация была проведена в тех же условиях, как в предыдущем опыте. Свойства катализата: т. кип. 175—195°; d_4^{20} 0,8240; n_D^{15} 1,4623. Он

не обесцвечивает бромную воду и перманганат, имеет нафталиновый запах. Моногидрат серной кислоты поглощает 32,5 объемн. % катализата. Деароматизированный катализат кипит при 168—190°; d_{40}^{2} 0,7955; n_D^{15} 1,4406.

0,0995 *г* вещ.: 0,3108 *г* CO_2; 0,1295 *г* H_2O
Найдено %: C 85,19; H 14,58
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

4. Фракция 185—190°; d_4^{20} 0,8081; $n_D^{17,5}$ 1,4457.

0,1266 *г* вещ.: 0,3977 *г* CO_2; 0,1615 *г* H_2O
Найдено %: C 85,68; H 14,27
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

Моногидрат кислоты поглощает до дегидрирования, проведенного как в предыдущем опыте, 1% вещества. По окончании опыта на холодных частях трубки собрались чистые кристаллы нафталина. Таким образом доказано, что декагидронафталин является составной частью нефти.

Катализат кипел при 172—194°; d_4^{20} 0,8271; n_D^{16} 1,4633. Он отчетливо пахнет нафталином, слегка флуоресцирует и не обесцвечивает бромную воду и перманганат. Моногидрат кислоты поглощает 29,4% катализата, т. е. при дегидрогенизации образовалось 29,4—1,0 = 28,4 объемн. % ароматических углеводородов.

После удаления ароматических углеводородов остаток кипел при 170—192°; $d_4^{19,5}$ 0,8006; n_D^{15} 1,4431.

0,0786 *г* вещ.: 0,2467 *г* CO_2; 0,1029 *г* H_2O
Найдено %: C 85,59; H 14,65
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

5. Фракция 190—196°; d_4^{20} 0,8100; n_D^{20} 1,4483.

0,0851 *г* вещ.: 0,2671 *г* CO_2; 0,1070 *г* H_2O
Найдено %: C 85,60; H 14,07
C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

Моногидрат кислоты поглощал до дегидрирования 2,6% фракции. Дегидрогенизация была проведена, как обычно, в слабом токе водорода и дала слабо флуоресцирующий катализат, также с резко выраженным запахом нафталина. Его т. кип. 186—204°; d_4^{20} 0,8330; n_D^{18} 1,4665.

0,1122 *г* вещ.: 0,3579 *г* CO_2; 0,1278 *г* H_2O
Найдено %: C 87,00; H 12,75

Он не обесцвечивает бромную воду и перманганат. Моногидрат кислоты поглощает 30% катализата; соответственно этому при дегидрогенизации

образовалось 30—2,6 = 27,4 объемн. % ароматических углеводородов. Деароматизированный катализат представлял собой остаток углеводородов, устойчивых по отношению к дегидрированию, кипевших в интервале 175—196°; $d_4^{19,5}$ 0,8028; n_D^{15} 1,4441.

0,1820 *г* вещ.: 0,5693 *г* CO_2; 0,2370 *г* H_2O

Найдено %: C 85,33; H 14,57

C_nH_{2n}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

В каждом опыте дегидрированию подвергалось 200—300 *г* соответствующей фракции.

* * *

С помощью метода каталитической дегидрогенизации можно, следовательно, изучить и такие фракции нефти, которые кипят выше 150°, в данном случае между 170 и 200°. Помимо гексагидроароматических углеводородов, эти фракции содержат в большом количестве другие циклические формы, так как значительная часть, остающаяся после деароматизации, во всех исследованных случаях по составу близка к моноциклическим нафтенам. Нашей ближайшей задачей будет — подробнее исследовать химическую природу этих интересных составных частей нефти.

28 июля 1931 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **43**, 1220, 1911; **45**, 52, 1913; Ber., **44**, 3121, 1911; **45**, 3678, 1912; **56**, 1718, 1923; Н. Д. Зелинский, Ю. К. Юрьев. Изв. АН СССР, 851, 1930[132].
2. Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 42, 1924; Н. Д. Зелинский, Е. С. Покровская. Ber., **57**, 51, 1924.
3. Н. Д. Зелинский. Ber., **56**, 787, 1723, 1923[133].
4. А. И. Доладугин, Г. М. Егорова. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М.— Л., ГНТИ, 1931, стр. 177—183.
5. Н. Д. Зелинский. Изв. РАН [6], 183—190, 1923[134].

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ УРАЛЬСКОЙ НЕФТИ

(В сотрудничестве с Ю. К. ЮРЬЕВЫМ)

Труды июньской сессии, посвященной проблемам Урало-Кузнецкого комбината
Изд-во АН СССР, Л., 1932, стр. 1—14

Товарищи, во вчерашних запросах общественных организаций к Академии наук я прочитал, что пора на Урале позаботиться о том, чтобы различные топливные материалы подвергались гидрогенизации для превращения их в легкие и тяжелые масла для целей авиации и питания двигателей вообще. Таким образом, можно было прийти к заключению, что уральская общественность перестает интересоваться своей нефтью, которая еще два-три года тому назад возбудила такой громадный интерес и с научной и с практической стороны.

Мне кажется, что, может быть, я буду напрасно выступать по вопросу о химической природе уральской нефти, ибо сейчас промышленного значения для Урала этот вопрос не имеет, следовательно, жгучего непосредственного интереса к этой нефти как будто также нет, но тем не менее позвольте мне на этом вопросе остановиться, потому что уральская нефть и в теоретическом отношении представляет весьма большой интерес.

Я принадлежу к тем исследователям, которые убеждены научно в том, что по химической природе и комплексу всех тех ингредиентов, по преимуществу углеводородного характера, которые входят в состав нефтей всего мира, можно до некоторой степени судить и о природе того органического материала, который был материнским веществом нефти.

Если многие нефти весьма схожи между собой, то есть и резкие отличия. И они зависят от того, что источник происхождения этих нефтей неодинаков, т. е. что материнское вещество органического происхождения, из которого мы имеем нефть, в различных условиях жизни геологических периодов земной коры было не одним и тем же.

Несколько лет тому назад показано мною было в совместной работе с сотрудниками, что можно искусственно получить нефть, которая будет обладать тем весьма важным свойством, которое называется оптической деятельностью нефти. Такая искусственная оптически деятельная нефть получена нами разложением некоторых органических веществ, и этот опыт подтверждает теорию органического происхождения нефти.

В чем заключается особенность и оригинальность уральской нефти? Она очень богата ароматическими углеводородами, т. е. углеводородами бензольного ряда, теми активными химическими молекулами, которые так легко способны претерпевать разнообразный ряд химических превращений и ведут к полезным и весьма интересным в теоретическом отношении химическим формам.

Если мы станем сравнивать нефть, которой располагаем на нашей обширной территории, то увидим, что уральская нефть не похожа на нефть Грозненского бассейна, Апшеронского полуострова, Эмбенского района и Майкопского округа.

Эта оригинальность заключается в преобладании в уральской нефти ароматических углеводородов.

Есть ли вообще в природе, в других местах земной коры, такая нефть, которая обладает ароматическими углеводородами? Есть, но не в такой степени, как наша уральская нефть.

Например, в одном из месторождений нефти в Румынии (Бустенари) была найдена нефть, которая обладает значительным количеством ароматических углеводородов, но уральская нефть почти в два раза превышает своей ароматикой румынскую.

Таким образом, невольно возникают вопросы о каких-то специальных условиях и о каком-то особенном органическом материале, который породил эту нефть Урала,— что материнское органическое вещество этой нефти иного характера и не было тем веществом, из которого создана грозненская, бакинская и многие другие виды нефтей, которыми так богаты неглубокие недра земли.

Еще есть одна особенность, которая указывает на отличия уральской нефти,— она сравнительно богата сернистыми соединениями. Сера почти отсутствует во всех других нефтях нашего Союза, кроме нефти некоторых месторождений Ферганской области, ближе пока не исследованной.

Первая часть моего сегодняшнего сообщения, касающаяся бензинов уральской нефти, доложена мною в Академии наук [1]. В настоящем докладе я более подробно остановлюсь на второй части работы, выясняющей химическую природу высших фракций уральской нефти.

I

В исследовании химической природы уральского бензина, выкипающего до 150°, мы показали, что помимо значительного количества ароматических углеводородов, уральский (пермский) бензин содержит гексагидроароматические углеводороды, определяемые методом дегидрогенизационного катализа. Остаток, после удаления ароматических и гексагидроароматических углеводородов, состоит из парафиновых углеводородов.

В настоящей работе мы исследовали фракцию 150—240° уральской нефти, столь интересной как с точки зрения народного хозяйства СССР, так и с научной стороны благодаря необыкновенно высокому содержанию в ней ароматических углеводородов, сильно отличающему ее от нефтей других месторождений нашего Союза. К исследованию фракции керосина мы применили тот же метод дегидрогенизационного катализа, вопреки

мнению некоторых авторов [2], утверждающих, что применение метода дегидрогенизационного катализа к нефтяным фракциям, кипящим выше 150°, встречает «с одной стороны, экспериментальные затруднения, так как выяснилось, что более тяжелые фракции труднее поддаются катализу, с другой стороны, ход дегидрогенизации усложняется побочными реакциями, увеличивается содержание непредельных в продукте катализа и происходит более быстрое отравление катализатора». Такое заключение было опровергнуто Н. Д. Зелинским и Б. А. Казанским, которые доказали возможность применения метода дегидрогенизационного катализа и к фракциям, кипящим выше 150°.

В своей работе [3] они показали, что катализ исследованных ими узких фракций бакинской нефти, кипящей при 170—200°, протекал гладко, непредельные соединения в катализатах не были обнаружены, и катализатор не отравлялся.

Предлагаемой работой мы еще более расширяем возможности применения дегидрогенизационного катализа к исследованию нефтяных фракций, так, как, пользуясь этим методом, мы исследовали фракции уральского (пермского) керосина, кипящие при температуре до 240°.

Таким образом, метод дегидрогенизационного катализа, разработанный одним из нас [4], с успехом применим к исследованию нефтяных фракций, и, без сомнения ведя катализ под уменьшенным давлением, можно расширить область применения этого метода и на более высококипящие фракции.

Уральский керосин, имевшийся в нашем распоряжении, был того же происхождения, что и описанный ранее бензин. Температура кипения его 150—340°; n_D^{20} 1,4856 и d_4^{20} 0,8529. Содержание серы, по Энглеру, 1,58%.

Для очистки от сернистых соединений керосин длительно обрабатывался на качалке солями ртути. После отделения осадка отмытый и высушенный керосин разгонялся с дефлегматором Вигре над свежевосстановленной водородом молекулярной медью.

Фракционированной перегонкой выделены 6 фракций, константы для которых приводятся в табл. 1.

Высокие показатели преломления, удельный вес и низкая критическая температура растворения в анилине (анилин с температурой застывания — 6,4°) указывали на значительное содержание ароматики, для определения которой в объемных процентах применялся нами тот же метод сульфирования в мерном цилиндре, что и при исследовании уральского бензина, но дымящая серная кислота была заменена моногидратом. На один объем керосина мы брали два объема моногидрата и после получасового взбалтывания и двухчасового отстаивания объем фракции измерялся, а кислота заменялась свежей; это повторялось до тех пор, пока объем фракции не переставал изменяться, для чего достаточно было двух обработок моногидратом.

Таблица 1

Фракция, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Максимальная анилиновая точка
150—170	1,4661	0,8224	5,6
170—180	1,4652	0,8226	16,8
180—195	1,4658	0,8250	23,9
195—210	1,4679	0,8300	33,8
210—225	1,4699	0,8343	37,1
225—240	1,4740	0,8638	43,1

Результаты определения содержания ароматических углеводородов в фракциях керосина, а также связанные с их удалением изменения кон стант приводятся в табл. 2.

Необыкновенно высоким содержанием ароматических углеводородов, особенно в фракциях керосина, уральская (пермская) нефть значительно превосходит румынскую нефть месторождения Бустенари, для которой Айзиман [5] определил нитрованием в пятиградусных фракциях керосина (195—250°) от 28 до 39% ароматики.

II

Следующей стадией нашего исследования явилось определение методом дегидрогенизационного катализа гексагидроароматических углеводородов, которые могли содержаться во фракциях уральского керосина. А. И. Доладугин и З. М. Егорова [2], исследуя методом дегидрогенизационного катализа легкие фракции различных нефтей, применяли в качестве катализатора палладированный асбест с очень высоким содержанием палладия (70%). Грубо-энергичным действием столь концентрированного катализатора на молекулы углеводородов и объясняется, конечно, их утверждение о затруднениях в приложении метода дегидрогенизационного катализа к исследованию нефтяных фракций, кипящих выше 150°; в работе названных авторов этому способствовало еще и слишком медленное проведение углеводородов над катализатором (2—3 *мл/час*).

В работе Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского [3] для дегидрогенизационного катализа узких фракций бакинской нефти, кипящих от 170 до 200°, применялся в качестве катализатора платинированный активный уголь с содержанием платины 20%. Процесс дегидрирования протекал гладко при температуре не выше 310° и скорости проведения углеводорода 6 капель в мин. (9—10 *мл/час*), но при повышении температуры печи до 330—335° и, особенно, при более медленном (1—2 капли в мин.) проведении углеводорода над катализатором наблюдалось появление непредельных соединений в катализате.

Таблица 2

Фракция, °С	Содержание ароматики		n_D^{20}		d_4^{20}		Т. кип. после удаления ароматики, °С	Максимальная анилиновая точка	
	объемн. %	вес. %	начальный	после удаления ароматики	начальный	после удаления ароматики		начальная	после удаления ароматики
150—170	62	72,2	1,4661	1,4217	0,8224	0,7573	140—177,5	5,6	64,1
170—180	57	60	1,4652	1,4265	0,8226	0,7651	160,5—188,5	16,8	63,2
180—195	54	57	1,4658	1,4288	0,8250	0,7715	172—207,5	23,9	70,1
195—210	49	51,9	1,4679	1,4365	0,8300	0,7824	192,5—223	33,8	72,4
210—225	46	48,9	1,4699	1,4395	0,8343	0,7901	202—237	37,1	71,6
225—240	43,5	47,9	1,4740	1,4441	0,8638	0,7960	216,5—254	43,1	75,1

Таблица 3

Фракция, °С	n_D^{20}		d_4^{20}		Т. кип. после удаления ароматики, °С		Максимальная анилиновая точка	
	до катализа	после катализа	до катализа	после катализа	до катализа	после катализа	до катализа	после катализа
150—170	1,4217	1,4360	0,7573	0,7748	140—177,5	136,5—175,5	64,1	45,7
170—180	1,4265	1,4372	0,7651	0,7738	160,5—188,5	156—189	68,2	54,1
180—195	1,4288	1,4374	0,7715	0,7310	172—207,5	169—199,5	70,1	58,7
195—210	1,4365	1,4435	0,7824	0,7932	192,5—223	186,5—217	72,4	59,9
210—225	1,4395	1,4457	0,4901	0,7973	202—237	195,5—230	71,6	62,3
225—240	1,4441	1,4493	0,7960	0,8043	216,5—254	212—247	75,1	64,8

Эти работы, естественно, привели нас к выводу, что применение активного, но еще более низкопроцентного и мягко работающего катализатора даст возможность провести катализ керосиновых фракций без образования непредельных и отравления катализатора, а также позволит, в случае надобности, повысить температуру реакции без разложения высококипящих углеводородов. Мы применяли платинированный активный уголь с лишь поверхностно отложенной платиной и содержанием ее в 9—10%.

Катализ велся в стеклянной трубке 10 *мм* диаметром с слоем катализатора в 50 *см*. Температура печи поддерживалась при 310°; скорость проведения углеводородов через трубку 8—10 капель в мин. (13—14 *мл/час*). Полученный катализат вновь пропускался над катализатором до постоянства показателя преломления, причем полнота дегидрирования достигалась уже двумя проведениями. Полученный катализат в каждом отдельном опыте испытывался на присутствие непредельных, и во всех случаях мы получали отрицательный результат. Активность катализатора проверялась после каждого опыта на дегидрогенизацию гексаметилена и оставалась высокой и постоянной.

Выделение водорода, а также повышение показателя преломления и удельного веса и понижение анилиновой точки в катализатах указывали на прошедший процесс дегидрогенизации.

Эти изменения констант приводятся в табл. 3.

Три фракции керосина были подвергнуты в отдельных опытах дегидрогенизационному катализу при повышенной температуре 330 и 350°; исследование полученных катализатов подтвердило значение процентного содержания катализатора для хода дегидрогенизационного катализа.

Этими опытами мы установили, что низкопроцентный катализатор даже при значительно более высокой, чем обычно, температуре дегидрогенизации (350°) не производит разложения молекул углеводорода.

С этим разложением связано, с одной стороны, отложение углистой пленки на поверхности катализатора [6], что понижает его активность, и, с другой стороны, образование непредельных углеводородов, что вызывает отравление катализатора. Поэтому низкопроцентный катализатор, не вызывающий разложения, и сохраняет свою активность. Катализаты, полученные в этих опытах, не давали никакой реакции с перманганатом и бромной водой, т. е. не содержали непредельных углеводородов.

Сравнительные результаты катализа при обычной и повышенной температурах приводятся в табл. 4.

В полученных катализатах фракций керосина определялось содержание ароматических углеводородов, почти точно отвечающее количеству гексагидроароматических, из которых они образовались в результате катализа. Содержание ароматики в катализатах с перечислением количества ее на всю фракцию приводится в табл. 5.

Таблица 4

Фракция, °C	Т. кип. 310° количество пропусканий	Т. кип. 310° конечный n_D^{20} катализата	Т. кип. 330° количество пропусканий	Т. кип. 330° конечный n_D^{20} катализата	Т. кип. 350° количество пропусканий	Т. кип. 350° конечный n_D^{20} катализата
170—180	3	1,4372	—	—	1	1,4370
210—225	3	1,4457	1	1,4450	—	—
225—240	3	1,4493	—	—	1	1,4490

Таблица 5

Катализат фракции, °C	Содержание ароматических углеводородов, объемн. %: в катализате	Содержание ароматических углеводородов, объемн. %: на всю фракцию	Содержание ароматических углеводородов, вес., %: в катализате	Содержание ароматических углеводородов, вес., %: на всю фракцию
150—170	28	10,64	31,17	8,7
170—180	23	9,89	25,7	10,3
180—195	18	8,23	20,2	8,7
195—210	16,5	8,42	18,7	9
210—225	14	7,56	16,17	8,3
220—245	13	7,35	15,06	7,8

Таблица 6

Катализат фракции, °C	До удаления ароматики	После удаления ароматики	До удаления ароматики	После удаления ароматики
	n_D^{20}		d_4^{20}	
150—170	1,4360	1,4150	0,7748	0,7407
170—180	1,4372	1,4202	0,7788	0,7511
180—195	1,4374	1,4248	0,7810	0,7604
195—210	1,4435	1,4308	0,7932	0,7724
210—225	1,4457	1,4328	0,7973	0,7772
225—240	1,4493	1,4371	0,8043	0,7854
	Максимальная анилиновая точка		Т. кип., °C	
150—170	45,7	69,2	136,5—175,5	137—168,5
170—180	54,1	70,2	156—189	157—182
180—195	58,7	71,8	169—199,5	168—195,5
195—210	59,9	72,9	186,5—217	189,5—210,5
210—225	62,3	74,6	195,5—230	193,5—226,5
225—240	64,8	76,5	212—247	214,5—239,5

Таблица 7

Изменение показателя преломления фракций керосина до катализа и после катализа

Фракция, °С	До катализа		После катализа	
	до удаления ароматики	после удаления ароматики	до удаления ароматики	после удаления ароматики
150—170	1,4661	1,4217	1,4360	1,4150
170—180	1,4652	1,4265	1,4372	1,4202
180—195	1,4658	1,4288	1,4374	1,4248
195—210	1,4679	1,4365	1,4435	1,4308
210—225	1,4699	4,4395	1,4457	1,4328
225—240	1,4740	1,4441	1,4493	1,4371

Константы, найденные для катализатов фракций керосина до удаления из них вновь образовавшейся ароматики и после удаления ее моногидратом, приводятся в табл. 6.

Изменения констант фракций керосина в различных стадиях исследования даются в табл. 7, 8 и 9.

III

Вопрос о природе оставшихся углеводородов, после полного извлечения из фракций уральского (пермского) керосина ароматических и ароматизированных катализом гексагидроароматических форм, был решен элементарным анализом и определением анилиновых точек деароматизированных остатков.

Результаты анализов сведены в табл. 10.

Данные анализов указывают на то, что остатки фракций представляют собой смесь парафиновых и полиметиленовых углеводородов с возрастанием содержания последних по мере повышения температуры кипения фракций.

IV

А. Н. Саханов и Р. А. Вирабянц [7, 8] приводят состав керосиновых фракций уральской (пермской) нефти, вычисляя его только по методу критических температур растворения в анилине.

Применив в нашем исследовании метод дегидрогенизационного катализа, а также и анилиновый, мы смогли дать более точную картину состава фракций уральского керосина.

При определении содержания ароматических углеводородов мы отдали предпочтение сернокислотному методу, так как, перечислив

Таблица 8

Изменение удельного веса фракций керосина до катализа и после катализа

Фракция, °С	До катализа		После катализа	
	до удаления ароматики	после удаления ароматики	до удаления ароматики	после удаления ароматики
150—170	0,8224	0,7573	0,7748	0,7407
170—180	0,8226	0,7651	0,7788	0,7511
180—195	0,8250	0,7715	0,7810	0,7604
195—210	0,8300	0,7824	0,7932	0,7724
210—225	0,8343	0,7901	0,7973	0,7772
225—240	0,8638	0,7960	0,8043	0,7854

Таблица 9

Изменение максимальной критической температуры растворения в анилине до катализа и после катализа

Фракция, °С	Максимальная анилиновая точка до катализа		Максимальная анилиновая точка после катализа	
	до удаления ароматики	после удаления ароматики	до удаления ароматики	после удаления ароматики
150—170	5,6	4,1	45,7	69,2
170—180	16,8	8,2	54,1	70,2
180—195	23,9	70,1	58,7	71,8
195—210	33,8	72,4	59,9	72,9
210—225	37,1	71,6	62,3	74,6
225—240	43,1	75,1	64,8	76,5

Таблица 10

Деароматизированный после катализа остаток фракции, °С	Навеска, г	Получено, г		Найдено, %		Сумма, %	Максимальная анилиновая точка
		CO_2	H_2O	C	H		
150—170	0,1451	0,4520	0,1966	84,96	15,16	100,12	69,2
170—180	0,3202	0,9953	0,4380	84,76	15,31	100,07	70,2
180—195	0,1392	0,4315	0,1883	84,54	15,17	99,71	71,8
195—210	0,1647	0,5149	0,2188	85,26	14,87	100,13	72,9
210—225	0,1562	0,4876	0,2056	85,14	14,73	99,87	74,6
225—240	0,1255	0,3926	0,1657	85,32	14,77	100,09	76,5

полученные нами объемные проценты ароматики на весовые по формуле:

$$x = 100 - (100 - y)\frac{d_2}{d_1},$$

где x — содержание ароматики в вес. %; y — содержание ароматики в объемн. %; d_1 — удельный вес испытуемой фракции; d_2 — удельный вес фракции после удаления ароматики, и сравнив их с числами, полученными по методу анилиновых точек, пользуясь коэффициентами названных авторов [9], мы нашли значительное расхождение между количествами ароматики, определяемыми этими двумя методами. Поэтому, принимая во внимание, что в наших более узких фракциях влияние природы ароматики и ее концентрации на величину анилинового коэффициента должно быть значительно и, следовательно, применение среднего коэффициента должно дать не вполне точные результаты, мы остановились на сернокислотном методе. Для расчета процентного содержания нафтеновых и парафиновых углеводородов мы воспользовались нафтеновым коэффициентом Карпентера для фракций, кипящих при 150—300°, которым пользовались Саханов и Вирабянц, и установленными ими и М. Д. Тиличеевым [10] анилиновыми точками для парафиновых углеводородов узких фракций нефтей, интерполируя эти последние для наших температурных пределов. Распределение углеводородов по классам во фракциях уральского (пермского) керосина с количественным определением ароматики сернокислотным методом приводится в табл. 11.

Таблица 11

Фракция, °С	Критическая температура растворения в анилине для чистых парафиновых углеводородов	Анилиновая точка фракции после катализа и удаления ароматики	Содержание углеводородов во фракции, вес. %			
			ароматических	гексагидро-ароматических	прочих нафтеновых	парафиновых
150—170	76	69,2	72,2	8,7	6,5	12,6
170—180	77	70,2	60,0	10,3	10,1	19,6
180—195	78,2	71,8	57,0	8,7	11,0	23,3
195—210	81	72,9	51,9	9,0	15,8	23,3
210—225	82,8	74,6	48,9	8,3	17,6	25,2
225—240	84,6	76,5	47,9	7,8	17,9	26,4

Для сравнения мы считаем затем нужным привести (табл. 12) аналогичные данные, получаемые при количественном определении ароматики анилиновым методом с помощью коэффициентов Саханова и Вирабянца.

Интересно отметить, что при очень высоком содержании ароматических углеводородов в уральской нефти, достигающем максимума во фракции керосина с т. кип. 150—170°, содержание гексагидроароматических форм невелико и максимум их падает на фракции 79—83 и 100—103°.

Таблица 12

Фракция, °С	Определение ароматики			
	во фракции		в катализате	
	депрессия максимальной анилиновой точки	коэффициент	депрессия максимальной анилиновой точки	коэффициент
150—170	58,5	1,22	23,5	1,43
170—180	51,4	1,30	16,1	1,47
180—195	46,2	1,32	13,1	1,48
195—210	38,6	1,40	13,0	1,59
210—225	34,5	1,46	12,3	1,66
225—240	32,0	1,48	11,7	1,67
	Содержание углеводородов во фракции, вес. %			
	ароматических	гексагидроароматических	прочих нафтеновых	парафиновых
150—170	71,4	9,6	6,5	12,5
170—180	68,8	7,9	8,6	16,7
180—195	61,0	8,6	9,7	20,7
195—210	54,0	9,5	14,8	21,7
210—225	50,4	10,1	16,2	23,3
225—240	47,4	10,3	17,1	25,2

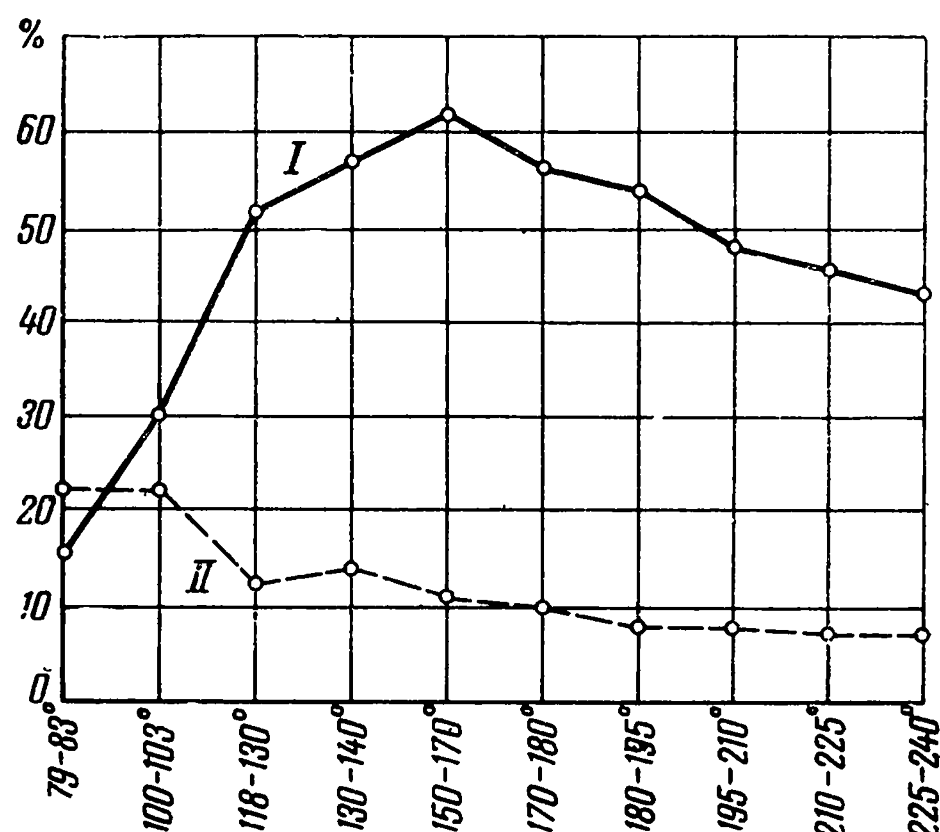
Таблица 13

Ароматика во фракции, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. кип., °С
150—170	1,4975	0,8676	138,5—172
170—180	1,4989	0,8691	159—181
180—195	1,4995	0,8714	168—197
195—210	1,5035	0,8801	185,5—211,5
210—225	1,5070	0,8870	194—227
225—240	1,5159	0,9117	209,5—241

Далее, по мере повышения температуры кипения фракций, содержание гексагидроароматических углеводородов остается почти без изменения (см. рис.), содержание же других полиметиленовых циклов и парафиновых уг-

леводородов от наименьшего во фракции 150—170° постепенно возрастает. Относительное количество полиметиленовых углеводородов возрастает быстрее, чем парафиновых.

Необычайно высокое содержание ароматики в уральском керосине затрудняет применение его для целей освещения. По этому вопросу о химической переработке нефтяных углеводородов и, в особенности, переработке природной ароматики, содержащейся в таком большом количестве в нефти, должно быть отведено большее, чем до сих пор место в исследовательских работах.



Содержание гексагидроароматических углеводородов во фракциях

V

В заключение интересно было выяснить состав и строение ароматических углеводородов, которыми так богат уральский керосин.

Для этого полученные при удалении ароматики сульфокислоты разлагались перегретым до 300° паром. Отмытые и высушенные углеводороды перегонялись над металлическим натрием. Константы выделенных ароматических углеводородов даются в табл. 13.

Испытание на присутствие нафталина в трех последних фракциях ароматики реакцией с пикриновой кислотой дало отрицательный результат. По запаху фракций можно было также судить об отсутствии нафталина.

Вопрос о строении ароматических углеводородов был решен окислением их перманганатом, по Ульману [11] с мешалкой. Непрореагировавший углеводород отгонялся с водяным паром из щелочного раствора, затем, после подкисления до кислой реакции (на конго), отгонялись с водяным паром летучие кислоты. К остатку в колбе прибавлялась щелочь; щелочной раствор упаривался до небольшого объема, и нелетучие ароматические кислоты выделялись соляной кислотой. Отгон с водяным паром обрабатывался аналогичным образом.

Основными продуктами окисления соответственно моно- и дизамещенных дериватов бензола могли быть: в отгоне с водяным паром — бензойная кислота, в остатке — фталевые кислоты.

Окислению были подвергнуты ароматические углеводороды из двух крайних фракций 150—170 и 225—240°.

1. Ароматика из фракции 150—170°.

0,1587 *г* вещ.: 0,5262 *г* CO_2; 0,1326 *г* H_2O
Найдено %: C 90,44; H 9,35
C_8H_{10}. Вычислено %: C 90,60; H 9,40
C_9H_{12}. Вычислено %: C 90,0; H 10,0

Для окисления взято 10 *г* углеводорода и 35 *г* перманганата.

Непрореагировавшего углеводорода отогнано 2,5 *г*. Из летучих с водяным паром кислот выделена бензойная кислота, которая после перекристаллизации из воды имела т. пл. 121°. Из фталевых кислот констатированы: по нерастворимости в воде — терефталевая кислота (в преобладающем количестве), по серебряной соли — изофталевая кислота и по флуоресцеиновой реакции и нерастворимой бариевой соли следы *о*-фталевой кислоты.

2. Ароматика из фракции 225—240°.

0,1372 *г* вещ.: 0,4504 *г* CO_2; 0,1266 *г* H_2O
Найдено %: C 89,53; H 10,35
$C_{11}H_{16}$. Вычислено %: C 89,20; H 10,80

Для окисления взято 8 *г* углеводорода и 30 *г* перманганата.

Непрореагировавшего углеводорода отогнано 2,8 *г*.

Из летучих с водяным паром кислот выделена в малом количестве бензойная кислота с т. пл. 119°. Из фталевых кислот констатированы теми же способами и изо-, и терефталевая кислоты, а также следы ортофталевой кислоты. Таким образом, исследование характера ароматических углеводородов керосиновых фракций 150—250° уральской нефти показало, что даже во фракции 225—240° присутствуют монозамещенные дериваты бензола; из дизамещенных *орто*-изомеры находятся лишь в незначительном количестве. Присутствие углеводородов нафталинового ряда не обнаружено ни в ароматике, содержащейся в керосине, ни в образовавшейся в результате дегидрогенизационного катализа. Катализаты фракций совершенно не имели запаха нафталина, и в ароматике, выделенной из катализатов через сульфокислоты, присутствия нафталина не обнаружено. Следовательно, уральский керосин, в отличие от бакинского керосина, исследованного методом дегидрогенизационного катализа Н. Д. Зелинским и Б. А. Казанским [3], не содержит декагидронафталина.

Уральская нефть по богатству ароматических углеводородов имеет свои преимущества и недостатки. Недостаток заключается в том, что керосиновая фракция ее непригодна для целей освещения, так как она менее

богата водородом; такой керосин будет давать копоть. Но в силу преобладания ароматических веществ, количество которых может быть еще увеличено дегидрогенизационным катализом, нефть эта, в особенности в своих низших фракциях, явится непосредственным исходным материалом в обширной области синтетических процессов, имеющих промышленное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Ю. К. Юрьев. Изв. АН СССР, ОФМ, серия 7, 851, 1930 [135].
2. А. И. Доладугин, Г. М. Егорова. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М.— Л., ГНТИ, 1931, стр. 177.
3. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский. Ber., 64, 2265, 1931 [136].
4. Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 43, 1220, 1911; 45, 52, 1913, Ber., 44, 3121, 1911; 45, 3678, 1912; Изв. РАН, 183, 1923 [127].
5. C. Engler, H. Höfer. Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb, I, 629, 1913.
6. Н. Д. Зелинский (совместно с М. Б. Туровой-Поляк). Ber., 59, 156, 1926.
7. А. Н. Саханов, Р. А. Вирабянц. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М.— Л., ГНТИ, 1931, стр. 150.
8. Р. А. Вирабянц. Нефт. хоз., 18, № 2, 196, 1930.
9. А. Н. Саханов, Р. А. Вирабянц. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М.— Л., ГНТИ, 1931, стр. 125.
10. М. Д. Тиличеев. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М.— Л., ГНТИ, 1931, стр. 84, 87; А. Н. Саханов, Р. А. Вирабянц. Там же, стр. 129, 130.
11. F. Ullmann, J. B. Usbachian. Ber., 36, 1798, 1903.

АРОМАТИЗАЦИЯ И ОБЕССЕРИВАНИЕ КАТАЛИЗОМ НЕФТЯНЫХ И СЛАНЦЕВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Материалы к Всесоюзной конференции по химизации народного хозяйства СССР во втором пятилетии

Л., Госхимтехиздат, 1932, стр. 1—4

Моими исследованиями доказана была возможность получения ароматических углеводородов — бензола, толуола, ксилола — не при высокой температуре (700—750°) пирогенетического разложения бензина, керосина и прочих нефтяных продуктов, как это делалось у нас во время мировой войны и как продолжают вести это производство и теперь,— но путем дегидрогенизационного катализа при гораздо более низкой температуре (250—300°). Особенно пригодным метод дегидрогенизационного катализа является для бензиновых углеводородов, содержащих большое количество,— как наша бакинская, майкопская, грозненская, а также уральская нефть,— гексагидроароматических углеводородов, т. е. таких циклических форм, которые представляют собой вполне насыщенные водородом шестичленные кольчатые системы. Именно, как доказано было мною, только эти системы, благодаря своеобразию их строения и их химической природы, способны так легко в контакте с подходящим катализатором отщеплять шесть атомов водорода, переходя в формы углеводородов ароматических.

Столь низкая температура ароматизации катализом названных углеводородов, протекающая гладко и без побочных продуктов более глубокого распада и без смолистых веществ уплотнения, ставит вопрос о применении этого метода в технике. Работа в этом направлении ведется в настоящее время и может стать тем более полезной, что пирогенетическая ароматизация нефти и ее углеводородов дает небольшой выход на бензол и толуол. При тщательном ведении этого процесса и полной герметичности заводской установки, в условиях охлаждения конденсата и задерживания в скруббере улетучивающихся вместе с газами бензола и толуола, выход на эти продукты ароматизации достигает 7% для толуола и 5% для бензола. Такие результаты получались на опытной аппаратуре в стальных ретортах (Баку) в 1915 и 1916 гг. при пиролизе балаханской и сураханской нефти.

Однако проводимая в заводских условиях ароматизация дает в настоящее время гораздо меньший процентный выход на бензол и толуол. Даже приведенный выше выход на ценную ароматику не дает удовлетворения технической мысли, и процесс, требующий большой затраты исходной нефти или ее продуктов для производства толуола и бензола, представляется невыгодным.

Когда стали с недавнего времени за границей и у нас вести коксование каменного угля при более высокой температуре 1100—1200° с целью получения кокса, не содержащего продуктов осмоления,— в газах коксовых печей все меньше и меньше находилось толуола, не выдерживающего столь сильного накаливания. Толуол сделался более дорогим продуктом, и интерес к получению его, исходя из других природных материалов, возрос. Это и побудило меня в докладе в АН СССР (1930) обратить внимание на дегидрогенизацию нефтяных углеводородов и особенно тех фракций бензина, которые богаты гексагидробензолом и гексагидротолуолом. И при пирогенетическом разложении эти последние, выделяя водород, дегидрируются и дают бензол и толуол, но высокая температура пиролиза влечет за собой одновременно и глубокий распад, резко понижающий выход на ароматику. Вот почему дегидрогенизация катализом представляет метод, практическое развитие которого необходимо ввести в производство толуола и бензола.

Из исследований моих и моих сотрудников видно, что наиболее пригодными катализаторами дегидрогенизации следует признать платину, палладий и никель, отложенный не свыше 30% на гидрате окиси алюминия. Платина и палладий также отлагаются на различных подложках в виде черни. Особенно пригодными для этого являются асбест, активированный чистый древесный уголь и прокаленная, искусственно приготовленная, чистая, богатая порами глина. Опыты показали, что платиной можно пользоваться, когда она отложена в небольшом количестве (10%) на угле, и такой катализатор очень активен. Можно 20 и 30% платины или палладия откладывать на упомянутых подложках, но от этого энергия дегидрогенизации не повышается, так как каталитический процесс совершается в активных центрах. катализатора, расположенных только на его поверхности.

Относительно никеля следует заметить, что дегидрирующая способность его даже в том случае, когда он отложен на окиси алюминия, осложняется побочным процессом более глубокого разложения пришедших в контакт с ним молекул углеводородов, почему необходимо понижать процент никеля, отлагаемого на окиси алюминия. Платина и палладий этих побочных процессов не вызывают, с ними можно работать и без подложек. Последние позволяют только сильно понижать количество металла, ведущего реакцию дегидрогенизации. Ароматизация катализом фракций бензина, богатых гексаметиленом и метилгексаметиленом, дает от 50 и до 75% бензола и толуола.

Перехожу теперь к вопросу обессеривания нефтяных и сланцевых углеводородов. Полное обессеривание нефтяных масел до последнего времени являлось неразрешимой задачей. В большинстве случаев углеводороды нефти не богаты серусодержащими соединениями (0,5—2%), но тем не ме-

нее удалить всю серу из них было нельзя. Сульфидная сера, особенно сера тиофена, тиофана и их производных, очень прочно связана, а эти сернистые соединения и встречаются главным образом в нефтяных и особенно в сланцевых маслах. Только применением в автоклавах больших давлений водорода в 100—200 *атм* и высокой температуры можно было достигнуть значительного и даже полного обессеривания.

Мне и моей сотруднице И. Н. Тиц удалось осуществить обессеривание катализом, не применяя давления. Задача, которая была поставлена по моему предложению, первоначально сводилась к разрешению чисто теоретического вопроса, к опыту гидрогенизации тиофена катализом в тетрагидротиофен (тиофан). Хотя сернистые соединения, как известно, и парализуют активность катализаторов вообще, отравляя их поверхность, мы хотели, однако, убедиться, не будет ли особенно прочно связанная сера тиофена пассивно вести себя по отношению к катализатору, т. е. не станет ли реагировать с ним в условиях опыта, и таким образом возможно было бы с положительным результатом повести гидрогенизацию тиофена, не отравляя серой поверхности катализатора.

Для освобождения тиофена от сопровождающих его сернистых примесей неприятного запаха он был очищен через ртутное комплексное соединение и таким образом приготовлен в совершенно чистом виде с приятным характерным запахом.

Попытка гидрировать его в токе водорода при температуре 100° не дала положительного результата; только первые капли собранного конденсата имели незначительно пониженный показатель преломления: это указывало, что весьма небольшая часть тиофена прогидрировалась, а затем процесс остановился из-за отравления катализатора.

Мы пришли к выводу, что металлическая поверхность катализатора, реагируя с серой тиофена, превращается в сернистый металл. Тогда температура была повышена до 300° в атмосфере водорода и сейчас же появился резкий запах сероводорода и обильный осадок сернистой меди в промывалке с медным купоросом. Стало ясно, что наш катализатор в этих условиях может выделить из тиофена серу в виде сероводорода.

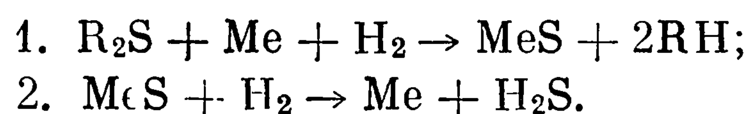
Одним из самых больших недостатков смол, получаемых сухой перегонкой сланцев вообще и волжских сланцев в особенности, является богатое содержание в них органически связанной серы, количество которой достигает в легких и тяжелых маслах бензинового и керосинового типа 11—12%. Такое количество серы делает непригодным применение этих масел для целей освещения, для двигателей внутреннего сгорания и как смазочного материала. Рафинирование этих масел до полного или до минимального содержания (0,1%) в них серы представляет основную задачу, без решения которой нельзя возлагать надежд на рациональное использование богатейших залежей сланцев в СССР для выработки из них

доброкачественных товарных ценностей: бензина, керосина и смазочных масел.

Мы вправе сказать, что принципиально задача обессеривания углеводородных масел с высоким содержанием серы, без применения дорогостоящей аппаратуры больших давлений, решена нами в условиях лабораторной работы. Остается выяснить еще некоторые стороны этого процесса, которые позволили бы подтвердить и осуществить в технической установке опыт лаборатории.

Есть еще одна сторона вопроса, на которую следует обратить внимание: обессеривание катализом нуждается в свободном водороде, почему реакция и ведется в слабом токе водорода. Но нефтяные углеводороды, подлежащие ароматизации, богаты гексагидробензолом, гексагидротолуолом. Дегидрируясь катализом, углеводороды эти освобождают водород, и, таким образом, создаются благоприятные условия для удаления серы в тех случаях, когда ароматизация нефтяных фракций связана с удалением из них серы. Опыты убедили нас в том, что *присутствие сернистых соединений не вредит дегидрированию*, очевидно, потому, что сера уносится в виде сероводорода, и вся поверхность катализатора или значительная часть ее остается свободной от временно связываемой им серы.

Катализ обессеривания протекает, по-видимому, по такой схеме:



1. $R_2S + Me + H_2 \rightarrow MeS + 2RH;$
2. $MeS + H_2 \rightarrow Me + H_2S.$

Другим контактным материалом в процессе дегидрогенизации является никель, как выше сказано, при условии, когда он отложен на окиси алюминия в сравнительно небольшом количестве. Этот энергично действующий катализатор много лет назад был приготовлен и описан мною [138] и испытан как при гидрировании, так и при дегидрировании.

Положительные результаты, полученные при обессеривании, побудили нас испытать и никель на окиси алюминия в этом отношении. В данном случае наши опыты также увенчались успехом: никель на окиси алюминия оказался весьма пригодным для удаления серы из нефтяных и сланцевых масел. Здесь реакция протекает несколько иначе: сера сернистых соединений более прочно связывается никелем на окиси алюминия и при температуре 300° не выносится током водорода в виде сероводорода. Для этого требуется повысить температуру до 350°. Мы пока приходим к заключению, что насыщенный серой никель на окиси алюминия можно подвергнуть для освобождения от серы и слабому обжигу, тогда вновь она делается пригодной для работы. Мы заняты в настоящее время выяснением всех сторон этого вопроса. С помощью никель — окись алюминия мы достигали полного обессеривания таких богатых серой продуктов, как масла волжских сланцев, заставляя пары их повторно проходить над этим реагентом.

ОБЕССЕРИВАНИЕ СЫРОГО БЕНЗОЛА, НЕФТЯНЫХ И СЛАНЦЕВЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПРИ ОБЫКНОВЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Совместно с И. В. ТИЦ

Н. Д. Зелинский. Избранные труды, т. I. М.— Л., 1941, стр. 600—604

Среди наиболее важных вопросов, примыкающих к разрешению поставленных на очередь проблем Волго-Каспия, об использовании битуминозных сланцев, этих биогенных пород, залегающих в громадных количествах в прибрежных зонах Волжского бассейна, надлежит уделить также серьезное внимание вопросу их обессеривания.

Использование сланцев стало вопросом дней и месяцев в первые же годы после Октября, когда мы были отрезаны врагами от естественных баз своих по снабжению углем, нефтью и ее продуктами. Уже тогда первыми опытами было доказано, что сланцами можно пользоваться как топливом, хотя они сравнительно богаты зольными частями; что при полном обжиге при высокой температуре минеральный их остаток дает клинкер, обладающий всеми свойствами цемента; что сухая перегонка сланцев дает смолу с легкими и тяжелыми маслами, которые требовали, однако, дальнейшей химической переработки, чтобы стать продуктами, схожими с теми, которые получаются прямой гонкой из нефти. Это те предварительные данные о возможности использования в народнохозяйственном отношении волжских сланцев, которые добыты были небольшим коллективом, вместе с И. В. Губкиным, научных и инженерно-технических работников, в состав которых был приглашен и я.

Существенным недостатком смолы горючих сланцев является весьма большое содержание в ней серы в виде органических соединений, по химической природе своей весьма прочно удерживающих серу. Удалить эту последнюю не было никакой возможности. Различные фракции этой смолы при обработке сильнодействующими реагентами позволяли удалить только незначительную часть серы; главная же масса ее оставалась прочно связанной в органических соединениях, образовавшихся при термическом разложении сланцев. В легких и тяжелых фракциях этой смолы содержится серы, не удаляемой обычной химической обработкой, от 7 до 13%. Столь значительное содержание серы обесценивает эти масла. Для освещения и для двигателей внутреннего сгорания они совершенно непригодны. Так стоял поднятый вопрос об использовании сланцевых масел в начале 20-х годов, после Октябрьской революции.

Освободив от врагов наши нефтеносные месторождения, мы получили

возможность вновь пользоваться нефтяными продуктами и забыли о сланцах. Только в последние годы, вспомнив о том внимании, с которым В. И. Ленин относился к сланцевой проблеме вообще, вновь стал на очередь интерес к широкому использованию волжских сланцев и для химической промышленности. Но превращение масел в полезный горючий материал требовало прежде всего удаления из них серы.

За последние годы опыт Америки показал, что удаление серы из нефтяных продуктов, содержащих обычно небольшое количество серы, можно осуществить под давлением водорода в автоклавах при повышенной температуре. Такие опыты, поставленные у нас в СССР — в Грозном, Ленинграде и Москве, дали положительные результаты, и даже сланцевые масла с высоким содержанием серы могли быть почти вполне очищены от серы, применяя тот или иной контактный материал, загружаемый в автоклав.

Нам удалось осуществить обессеривание катализом названных масел, не применяя давления. Задача, которая была поставлена, первоначально сводилась к разрешению чисто теоретического вопроса — к опыту гидрогенизации тиофена катализом в тетрагидротиофен (тиофан). Еще в Геттингене в 1886 г. по предложению В. Мейера мной впервые был синтезирован как промежуточный продукт дихлордиэтилсульфид (впоследствии, во время мировой войны, названный ипритом), от ядовитых и жгучих свойств которого я сильно тогда пострадал, и работу эту пришлось прекратить. Отнятием хлора от этого соединения мы и рассчитывали перейти к тетрагидротиофену (тиофану).

Прошло много времени с тех пор, и я думал иным методом все же осуществить синтез тиофана. Хотя сернистые соединения и парализуют активность катализатора, отравляя их поверхность, мы хотели, однако, убедиться, не будет ли весьма прочно связанная сера тиофена пассивно вести себя по отношению к катализатору, т. е. не станет реагировать с ним в условиях опыта, и таким образом возможно было бы с положительным результатом повести гидрогенизацию тиофена, не отравляя серой активных центров на поверхности катализатора.

Для освобождения тиофена от сопровождающих его посторонних сернистых соединений неприятного запаха он был очищен через ртутное комплексное соединение и, таким образом, приготовлен в совершенно чистом виде с приятным характерным запахом.

Попытка гидрировать его в токе водорода при 100° в присутствии платиновой черни, отложенной на активированном древесном угле, не привела, однако, к положительному результату; только первые капли конденсата имели незначительно пониженный показатель преломления; это указывало, что весьма небольшая часть тиофена прогидрировалась, а затем процесс остановился. Таким образом, следовало прийти к выводу, что активные центры катализатора, реагируя с серой тиофена, покрываются пленкой сернистого металла и теряют свою активность. Когда же темпера-

тура была повышена до 300° в атмосфере водорода, немедленно появился резкий запах сероводорода и обильный осадок сернистой меди в промывалке с медным купоросом. Стало ясно, что платина может в этих условиях выделять серу из тиофена в виде сероводорода.

Дальнейшие опыты наши состояли в том, что мы в чистый гексаметилен вводили от 0,5 до 1% тиофена, и эту смесь проводили в токе водорода над катализатором. Достаточно было однократного проведения, чтобы совершенно освободить гексаметилен от тиофена. Убедившись, что гексаметилен, загрязненный тиофеном, можно таким образом очистить, мы попробовали таким же методом очищать от тиофена «сырой» бензол. В этом случае легко было получить вполне чистый бензол, не дающий уже индофениновой реакции. Отсюда видно, что нами был найден метод обессеривания катализом углеводородов даже тогда, когда примесью к ним является тиофен.

После этих положительных результатов мы применили наш метод к обессериванию нефтяных бензинов, сравнительно богатых серой. И тут мы получили катализаты, лишенные серы.

Из благородных металлов VIII группы наиболее пригодными для обессеривания оказались платина и палладий, а из ряда Fe, Co, Ni — никель, отложенный на гидрате окиси алюминия. Применяя именно эти катализаторы, мы достигли наиболее совершенных результатов, ведя обессеривание разнообразных природных и искусственно полученных горючих масел. Среди последних особенно богаты сернистыми соединениями масла, добываемые из сланцев вообще и из волжских сланцев в особенности. В них содержание серы в бензиновых и керосиновых дистиллятах достигает 7—12%. Такое количество серы делает непригодным применение их для технических целей. Очистка этих масел до полного или допустимого содержания в них серы (0,1%) представляет основную задачу, без разрешения которой нельзя рассчитывать на рациональное использование богатейших залежей сланцев СССР.

Приведем несколько примеров, указывающих на эффективность нашего метода обессеривания.

1. *Сырой бензол*, проведенный при 300° над нашими катализаторами, вполне освобождается от тиофена.

2. *Уфимская нефть,* фракция 150—200°; d_4^{20} 0,7912; n_D^{22} 1,4413; S 0,66%; запах весьма неприятный от присутствия меркаптанов и сульфидов.

Однократного проведения при 350° паров указанной фракции в слабом токе водорода над катализатором со скоростью 40—50 капель в минуту было достаточно для полного обессеривания. Свойства полученного катализата: S 0%; d_4^{20} 0,7820; n_D^{22} 1,4400.

3. *Фракция 200—300° той же нефти*; d_4^{20} 0,876; n_D^{22} 1,4890; S 2,2%.

После опыта: т. кип. 185—300°; d_4^{20} 0,849; n_D^{22} 1,4786; S 0,03%.

4. *Уральская нефть*, фракция 160—285°: d_4^{20} 0,8453; n_D^{20} 1,4732; S 1,10%.

После опыта: однократное проведение над катализатором при 350° со скоростью 60—70 капель в минуту дало полное обессеривание: d_4^{20} 0,8350; n_D^{22} 1,4685; S 0%.

5. *Та же нефть, фракция 285—340°*: n_D^{22} 1,5150; S 3,30%.

После опыта масло обладало чистым запахом; S 0%.

6. *Сланцевые масла*. После удаления из них фенолов были подвергнуты обессериванию. Фракция 135—205°: d_4^{20} 0,9028; n_D^{26} 1,4835; S 12,9%. Опыт велся в железной трубке. После двукратного проведения над катализатором ($Ni + Al_2O_3$) при 350° получилось масло с приятным запахом и с т. кип. 110—195°; d_4^{20} 0,756; n_D^{26} 1,4270; S 0,009% (следы).

Выход от взятого количества составляет 40%. Теоретически нельзя было ожидать выхода более 50%, принимая во внимание, что часть образовавшихся из сульфидов легколетучих углеводородов не задерживалась в приемнике, охлажденном только до 0°.

7. *Фракция той же смолы 195—235°*: d_4^{14} 0,983; n_D^{17} 1,5080; S 9,56%.

После опыта: т. кип. 130—240°; d_4^{20} 0,839; n_D^{14} 1,4778; S 0,02%.

8. *Фракция 150—260°* (так называемое тиофеновое масло сланцевой смолы): d_4^{20} 0,893; n_D^{21} 1,4801; S 8,80%.

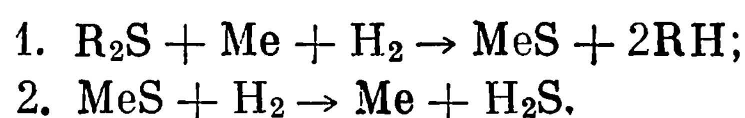
После опыта: т. кип. 125—215°; d_4^{20} 0,811; n_D^{21} 1,4580; S 0%.

На основании приведенных данных мы вправе сказать, что принципиально задача обессеривания углеводородных масел, даже с высоким содержанием серы, без применения больших давлений и дорогостоящей аппаратуры, решена нами пока в условиях лабораторной работы.

Если подвергаемые обессериванию масла содержат гексагидроароматические углеводороды, то последние, проходя над катализатором во время процесса обессеривания, не дегидрируются или почти не дегидрируются.

Значительная дегидрогенизация, однако, имеет место, когда масла, освобожденные от серы, вторично проводятся над тем же катализатором при повышении температуры до 350°; дегидрогенизация доходит тогда до конца. Таким образом, было выяснено, что присутствие сернистых соединений в маслах только временно парализуют дегидрирующую деятельность платинового и палладиевого катализаторов. Последняя возобновляется при вторичном пропускании над тем же катализатором масел, освобожденных уже в значительной мере от содержащихся в них сернистых соединений.

Обессеривание протекает, по-видимому, по такой схеме:



$$1.\ R_2S + Me + H_2 \rightarrow MeS + 2RH;$$
$$2.\ MeS + H_2 \rightarrow Me + H_2S.$$

Если катализатором служит никель, отложенный на гидрате окиси алюминия, то первое время обессеривание идет, не сопровождаясь выделением сероводорода; сера более прочно связывается никелем, и только спустя

некоторое время при повышении температуры до 350° начинает освобождаться сероводород. После такой продолжительной работы активность катализаторов ослабевает; регенерирование активности легко осуществляется нагревом катализатора при 300—350° в токе воздуха (в той же реакционной трубке), причем сера выделяется в виде сернистого ангидрида.

Применяемые нами катализаторы, ведя активно обессеривание, утрачивают на это время способность гидрировать и дегидрировать, а потому химическая природа углеводородов нефтяных и сланцевых масел остается без существенных изменений.

Чтобы получить представление о самом механизме обессеривания, мы поставили опыт с изоамилсульфидом и дибензилсульфидом, причем согласно приведенной выше схеме получили с очень хорошим выходом в первом случае изопентан, а во втором — толуол (в главной массе) и небольшие количества дибензила и фенантрена.

В 1930 г. появилось сообщение [1] «Каталитические реакции сернистых соединений, присутствующих в нефти». В своей работе авторы употребляли никель, взвешенный в инфузорной земле, а также и железный катализатор. Взятый ими для обессеривания нефтяной продукт прямой гонки первоначально содержал серы 0,41%. После прохождения в паровой фазе при 300° над никелевым катализатором содержание серы в катализате выразилось в 0,22%. Ведя катализ в токе водорода, содержание серы можно было понизить до 0,14%. Авторы говорят, что «ни в одном из изучавшихся ими случаев серу полностью удалить не удалось». Таким образом, им не удалось вполне обессерить, без применения высокого давления, даже нефтяные масла, содержащие не более 0,5% серы.

Никелевый катализатор на окиси алюминия, приготовляемый нами, действует во много раз энергичнее, что явствует из того, что даже сланцевые масла с содержанием серы до 12—13%, при повторном проведении их над нашим катализатором, совершенно освобождаются от серы.

Март 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Elgin, G. H. Wilden, H. S. Taylor. Ind. Eng. Chem., 22, № 12, 1284, 1930

ОБЕССЕРИВАНИЕ СТЕРЛИТАМАКСКОГО БЕНЗИНА ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

Совместно с Ю. К. ЮРЬЕВЫМ

Нефт. хоз., 26, № 9, 36, 1934

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Работы по изучению действия безводного хлористого алюминия (обычно в количестве 5—10%) на соляровое масло или другие фракции нефти [1] выявили характерную особенность получаемых крекинг-дестиллатов, заключающуюся в полном отсутствии в них серы.

Вуд, Лови и Фарагер [2], изучая действие $AlCl_3$ на серусодержащие соединения, показали, что безводный хлористый алюминий дает на холоду комплексные соединения с сульфидами, дисульфидами и меркаптанами. Эти комплексы разлагаются при нагревании с выделением RSH и H_2S.

Позднее Иоуц и Перкинс [3], исследуя реакцию $AlCl_3$ с различными сернистыми органическими соединениями, нашли, что нормальные сульфиды жирного ряда, а в особенности дисульфиды, тиофен и его гомологи, с трудом реагируют с $AlCl_3$; перегонка взятой искусственной смеси, содержащей сернистые соединения, над введенным в реакцию хлористым алюминием дает в этом случае малый эффект, и количество серы в дистилляте снижается весьма незначительно.

Так, количество серы после перегонки снижается в случае смеси, содержащей *н*-гептилсульфид 0,445—0,312%, этилсульфид 0,447—0,373% и этилдисульфид 0,573—0,226%.

Между тем этиленсульфиды, вторичные сульфиды жирного ряда, а также ароматические сульфиды нацело удаляются при нагревании с $AlCl_3$.

Найдено, что содержание серы падает для смеси, содержащей аллилсульфид 0,624—0,02%, вторичный гептилсульфид 0,446—0,03% и бензилсульфид 0,400—0,00%.

В нашей работе по изучению химической природы стерлитамакской нефти [4] мы констатировали, что среди сернистых соединений, содержащихся в погонах этой нефти, нет тиофена и его гомологов, а присутствуют меркаптаны и, возможно, жирные сульфиды. Отсутствие тиофена позволяло считать возможным обессеривание хлористым алюминием стерлитамакского бензина, где содержание серы равно 0,392%.

Когда настоящее исследование обессеривающего действия $AlCl_3$ на стерлитамакский бензин было закончено, появилась работа В. Г. Плюснина и И. М. Полякова [5] «Исследование стерлитамакской нефти», в которой авторами был поставлен опыт обессеривания стерлитамакского керосина хлористым алюминием (3% $AlCl_3$); содержание серы в керосине снизилось

с 1,22 до 0,41%. Авторы указывают на особую важность очистки крекинг-бензинов стерлитамакской и пермской нефтей (содержание серы в них достигает 0,8%), где хлористый алюминий может иметь благоприятное применение.

Стерлитамакский бензин (60—160°) с содержанием серы 0,392% навесками по 50 *г* кипятился нами с обратным холодильником с различными количествами безводного хлористого алюминия (1—5%) в продолжение 1 часа, причем наблюдалось обильное выделение сероводорода.

После замены обратного холодильника на прямой, бензин отгонялся над продуктом конденсации. Нейтрализованный щелочью и отмытый водой дистиллят сушился хлористым кальцием и анализировался на содержание серы (по Энглеру).

Результаты этих опытов приводим в таблице.

Количество $AlCl_3$, %	Анализ дистиллята		Содержание серы в дистилляте, %	Выход дистиллята, %
	навеска, *г*	вес $BaSO_4$, *г*		
1,0	1,7384	0,0123	0,095	93,5
2,0	1,5830	0,0047	0,041	90,0
3,0	1,5245	0,0037	0,033	86,0
4,0	1,6610	0,0010	0,0083	82,0
5,0	1,9783	0,0011	0,0076	80,0

Полученные данные показывают, что обработка стерлитамакского бензина лишь 1% хлористого алюминия снижает содержание серы с 0,392 до 0,095%, т. е. ниже стандарта (0,1% серы).

Незначительность снижения процентного содержания серы даже при действии 4 и 5% $AlCl_3$ указывает на несомненное присутствие жирных сульфидов в стерлитамакском бензине, трудно поддающихся, как это было указано выше, действию хлористого алюминия.

Таким образом, хлористый алюминий является весьма действенным обессеривающим реагентом, и, несомненно, он может быть с успехом применен к очистке бензинов прямой гонки и крекинг-дистиллятов уральских нефтей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Нефт. и сланц. хоз., № 9—12, 8, 1920; № 5—8, 44, 1921; № 9—12, 3, 1921[139].
2. A. E. Wood, A. Lowy, W. F. Faragher. Ind. Eng. Chem., 16, 1116, 1924.
3. M. A. Joutz, P. P. Perkins. Ind. Eng. Chem., 19, 1247, 1927.
4. Н. Д. Зелинский, Ю. К. Юрьев. Изв. АН СССР, ОМЕН, серия 7, № 1. 135, 1934[140].
5. В. Г. Плюснин, И. М. Полякова. Нефт. хоз., 26, № 2, 61, 1934.

АРОМАТИЗАЦИЯ КАТАЛИЗОМ НОВОБОГАТИНСКОГО (ЭМБЕНСКОГО) БЕНЗИНА

Совместно с Н. И. ШУЙКИНЫМ

ЖОХ, 4, 901—905, 1934

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

I

Как известно, Доссор и Макат — наиболее важные в настоящее время эмбенские нефтяные месторождения — дают нефть с крайне низким содержанием бензиновых фракций. В противоположность им Новобогатинское месторождение дало светлую нефть с весьма большим содержанием бензина, выход которого при прямой отгонке на колонке Гадаскина до 160° достигает 43% от сырой нефти. Нами был получен образец такого неочищенного бензина уд. веса 0,746 при 15° с Константиновского нефтеперегонного завода *; бензин был слабо окрашен в желтоватый цвет, обладал неприятным запахом и при разгонке дал фракции выше 160°. Мы решили исследовать отдельные фракции этого бензина на содержание в них ароматических и гидроароматических углеводородов, а также провести сравнение каталитического действия платины, осажденной на активном угле, и никеля, отложенного на окиси алюминия, при дегидрогенизации этих фракций. С этой целью бензин был очищен от сернистых соединений взбалтыванием с насыщенным водным раствором сулемы, просушен хлористым кальцием и подвергнут двукратной разгонке над натрием с большим (на 22 секции) дефлегматором Вигре на фракции: I до 70°, II 70—90°, III 90—110°, IV 110—130°, V 130—150°, VI 150—175° и VII 175—200°. В результате такого фракционирования 1140 *г* бензина получены данные **, приведенные в табл. 1.

При сравнении данных табл. 1 следует отметить высокое содержание ароматики во фракциях, кипящих от 90 до 175°, составляющих в совокупности 69,4% общей массы сырого бензина. Наибольшее количество ароматических углеводородов найдено во фракции 130—150°. Первая фракция (35—70°) и остаток после отгонки до 200° в дальнейшем не исследовались.

Содержание ароматики во фракциях определялось сернокислотным методом. Операция поглощения ароматических углеводородов производилась взбалтыванием 10 *мл* исследуемой фракции бензина с 5 *мл* серной кислоты,

---

* За предоставленный нам образец новобогатинского бензина считаем приятным долгом выразить здесь благодарность инж. А. И. Воронову.

** Цельный очищенный бензин имел n_D^{20} 1,4133 и d_4^{20} 0,7354.

содержащий 7% SO_3, в цилиндре, градуированном на десятые доли миллилитра.

Таблица 1

Фракция, °C	Количество бензина, г	Бензин от общей массы, %	d_4^{20}	Анилиновая точка	Содержание ароматики, объемн. %	n_D^{20}	
						до удаления ароматики	после удаления ароматики
35—70	38,0	3,3	—	—	—	1,3805	—
70—90	156,2	13,7	0,7070	58,0	3,5	1,3947	1,3931
90—110	263,0	23,1	0,7236	54,1	7,5	1,4074	1,4021
110—130	158,4	13,9	0,7361	59,1	12,0	1,4135	1,4057
130—150	203,4	17,8	0,7499	55,0	17,5	1,4239	1,4118
150—175	166,0	14,6	0,7527	64,4	12,0	1,4241	1,4157
175—200	70,4	6,2	0,7631	70,7	4,0	1,4281	1,4245
Остаток	66,0	5,8	—	—	—	1,4392	—

Произведенное параллельно определение ароматики во фракциях 70—90 и 90—110° методом анилиновых точек [1] отражено в табл. 2.

Таблица 2

Фракция, °C	Анилиновая точка		$t - t^1$	Содержание ароматики, вес.%
	до удаления ароматики	после удаления ароматики		
70—90	58,0	61,6	3,6	4,1
90—110	54,1	61,9	7,8	9,0

При пересчете полученных весовых процентов на объемные получается почти полное совпадение с данными сернокислотного метода.

Дегидрирование отдельных фракций бензина производилось в присутствии платины, осажденной на активном угле (содержание Pt = 30%) в медной трубке с внутренним диаметром 20 *мм*. Катализатор был расположен в трубке таким образом, что в верхней (передней) части трубки находилось 10 *г* его (длина слоя $l = 14$ *см*) для удаления следов серы *,

* После обработки раствором сулемы бензин еще содержал следы сернистых соединений.

а затем на расстоянии 4 *см*, отделенном спиралью из серебряной проволоки, находилось еще 20 *г* катализатора (длина слоя $l = 26$ *см*) специально для дегидрогенизации. Каждая фракция бензина в количестве 45 *г* проводилась над катализатором последовательно 3 раза при 300° в очень слабом токе водорода со скоростью 0,5 *мл/мин*. Как видно из сравнения показателей преломления катализатов, представленных в приводимой табл. 3, уже при вторичном проведении бензина над катализатором во всех опытах достигалась почти полная дегидрогенизация.

Непредельных углеводородов в катализатах не найдено. Потери бензина, принимая во внимание и улетучивание его при недостаточном охлаждении при проведении каждой операции, колебались в пределах 3—5%.

Приведенные данные показывают, что прирост ароматики, образовавшейся в результате каталитической дегидрогенизации гидроароматических углеводородов, колеблется в различных фракциях в пределах 5,5—19,0%. Уже при первом проведении бензина над катализатором достигается почти полная дегидрогенизация. Наибольший прирост ароматических углеводородов (19,0%) получен во фракции 90—110°.

II

Дегидрогенизация тех же самых фракций в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия [2], производилась в стеклянной трубке с внутренним диаметром 16 *мм*. Высушенного при 120° катализатора взято 40 *г* (длина слоя $l = 50$ *см*).

Таблица 3

Новобогатинский бензин после катализа в присутствии платинированного угля

Фракция, °С	Показатели преломления катализатов n_D^{20}			Максимальная анилиновая точка последнего катализата	Содержание ароматики в последнем катализате, объемн. %	Прирост ароматики в результате катализата, объемн. %	d_4^{20} последнего катализата
	1	2	3				
70—90	1,4020	1,4027	1,4031	50,5	15,5	12,0	0,7178
90—110	1,4185	1,4211	1,4206	39,5	26,5	19,0	0,7426
110—130	1,4204	1,4219	1,4218	50,6	21,5	9,5	0,7445
130—150	1,4276	1,4278	1,4280	50,2	25,5	8,0	0,7568
150—175	1,4265	1,4279	1,4285	61,6	17,5	5,5	0,7571
175—200	1,4299	1,4307	1,4310	67,0	10,0	6,0	0,7653

После восстановления в токе водорода при 350° катализатор показал высокую активность: метилциклогексан, после проведения его над этим

катализатором со скоростью 0,5 *мл/мин*, дал катализат с n_D^{20} 1,4958, т. е. дегидрирование было практически почти полным. Отдельные фракции бензина проводились над восстановленным никелевым катализатором последовательно по 3 раза в точно тех же условиях, что и в присутствии платинированного угля: порциями по 45 *г*, при 300°, со скоростью 0,5 *мл/мин*, в слабом токе водорода.

Непредельных углеводородов в катализатах здесь также не обнаружено. Потери бензина при каждой операции были значительно выше, нежели при работе с платиновым катализатором, и составляли во всех случаях 9—10% от веса исходного продукта; часть этих потерь следует отнести за счет улетучивания бензина при недостаточно совершенном охлаждении до 0°.

Последовательное изменение показателей преломления катализатов, содержание ароматических углеводородов в последнем (третьем) катализате каждой фракции бензина и процентное увеличение ароматики в результате катализа в этой серии опытов представлены в табл. 4.

Сравнение результатов дегидрирования исследованных нами фракций новобогатинского бензина в присутствии платинового (табл. 3) и никелевого (табл. 4) катализаторов показывает, что в обоих случаях мы имеем

Таблица 4

Новобогатинский бензин после катализа в присутствии никелевого катализатора

Фракция, °С	Показатели преломления катализатов n_D^{20}			Максимальная анилиновая точка последнего катализата	Содержание ароматики в последнем катализате, объемн. %	Прирост ароматики в результате катализа, объемн. %	d_D^{20} последнего катализата
	1	2	3				
70—90	1,4005	1,4033	1,4079	50,1	16,5	13,0	0,7196
90—110	1,4182	1,4218	1,4251	35,9	29,0	21,5	0,7471
110—130	1,4202	1,4220	1,4261	50,1	23,0	11,0	0,7485
130—150	1,4289	1,4302	1,4306	49,2	26,5	9,0	0,7605
150—175	1,4271	1,4282	1,4309	60,9	19,0	7,0	0,7617
175—200	1,4299	1,4319	1,4323	66,7	10,5	6,5	0,7671

аналогичную картину: образование в результате катализа значительного количества ароматических углеводородов во всех, особенно в нижекипящих, фракциях и, как следствие этого, повышение удельного веса катализатов и понижение их анилиновых точек. Однако следует особо отметить, что во всех случаях катализаты, полученные при дегидрогенизации бензина в присутствии никелевого катализатора, содержали на 1—2,5% боль-

ше ароматических углеводородов в сравнении с катализатами, полученными при дегидрировании тех же фракций над платиновым катализатором. Этот факт, по нашему мнению, не является случайным и выходит за рамки неизбежных ошибок опыта. Не исключена возможность, что при дегидрогенизации в присутствии никелевого катализатора одновременно с разложением некоторого количества бензина идут также и другие своеобразные процессы, ведущие к образованию форм, способных дать при каталитическом дегидрировании ароматические углеводороды.

III

Бензин, оставшийся после удаления ароматических углеводородов из катализатов, полученных при дегидрировании фракций в присутствии никелевого катализатора, обладал более низким показателем преломления

Таблица 5

Фракция, С°	n_D^{20} деароматизированного бензина		Т. кип. деароматизированных катализатов, °С
	до катализа	после катализа	
70—90	1,3931	1,3905	63—93
90—110	1,4021	1,3982	89—112
110—130	1,4057	1,4036	109—132
130—150	1,4118	1,4101	130—144
150—175	1,4157	1,4143	136—167
175—200	1,4245	1,4214	151—190

в сравнении с таковым деароматизированных фракций до катализа; температуры кипения лишенных ароматики катализатов также существенно изменялись, особенно в вышекипящих фракциях, что видно из приведенной табл. 5.

IV

Из другой порции цельного новобогатинского бензина нами были выделены две фракции с иными интервалами температур кипения, а именно:

а) 75—105°; уд. вес 0,714 при 19,5°; n_D^{20} 1,4066; содержит 5,0% ароматических углеводородов;

б) 105—125°; уд. вес 0,725 при 19,5°; n_D^{20} 1,4098; содержит 8,5% ароматических углеводородов.

После дегидрирования при 300° в медной трубке в присутствии никелевого катализатора в катализате, полученном из фракции 75—105°, оказа-

лось 37,6% ароматики (катализат имел n_D^{20} 1,4238; прирост ароматических углеводородов в результате катализа составляет 32,6%), а в катализате из фракции 105—125°, имевшем n_D^{20} 1,4285, найдено 24,5% ароматики (прирост в результате катализа 16%).

V

Для сравнения ресурсов ароматических углеводородов (до и после катализа) новобогатинского бензина с сураханским бензином I сорта нами были исследованы две фракции последнего с теми же интервалами температуры кипения:

а) 75—105°; уд. вес 0,752 при 19°; n_D^{20} 1,4170;

б) 105—125°; уд. вес 0,757 при 19,5°; n_D^{20} 1,4228.

Каждая из этих фракций содержала до катализа всего около 1% ароматики. После трехкратного проведения каждой из них при 300° в медной трубке в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия, с той же скоростью, с которой проводился и новобогатинский бензин (0,5 *мл/мин*, в слабом токе водорода), получено: в катализате фракции 75—105° с n_D^{20} 1,4544 содержалось 52,6% ароматических углеводородов, а в катализате фракции 105—125° с n_D^{20} 1,4560—53,5% ароматических углеводородов. Такое же высокое содержание ароматики было найдено и в узких фракциях сураханского и балаханского бензинов. Так, фракция 100—102° сураханского бензина (n_D^{20} 1,4179), в которой были лишь следы ароматики, содержала после дегидрирования при 300° в присутствии никелевого катализатора 59,3% ароматических углеводородов (катализат имел n_D^{20} 1,4551).

Фракция 100—102° балаханского бензина (n_D^{20} 1,4174, ароматики около 1,5%) имела после катализа n_D^{20} 1,4519 и содержала 53,4% ароматических углеводородов.

Из приведенных данных следует, что по сравнению с бензинами сураханским и балаханским эмбенский бензин новобогатинского месторождения менее богат гидроароматическими углеводородами, но зато содержит значительное количество готовой ароматики, которое достигает во фракциях 110—130 и 150—175° 12%, а во фракции 130—150° — 17,5%. Если же принять во внимание значительный прирост ароматических углеводородов вследствие каталитической дегидрогенизации и весьма высокий процент бензина, получаемого при прямой гонке, новобогатинскую нефть с полным основанием можно рассматривать как богатейший материал для промышленного получения бензола, толуола и ксилолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Тиличеев, А. Н. Думская. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М.— Л., ГНТИ, 1931, стр. 77.
2. Н. Д. Зелинский. Ber., 57, 667, 1924[141].

АРОМАТИЗАЦИЯ КАТАЛИЗОМ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ СУРАХАНСКОГО БЕНЗИНА

Совместно с Н. И. ШУЙКИНЫМ

Изв. АН СССР, ОМЕН, серия 7, 229—237, 1935

Из Лаборатории органической химии Московского государственного университета

Сураханская нефть, как известно, весьма богата нафтеновыми углеводородами, среди которых особый интерес представляют соединения с шестичленным циклом. При каталитическом дегидрировании таких углеводородов, в результате гладко протекающего отщепления шести атомов водорода, образуются ароматические углеводороды, многие из которых служат основным сырьем в различных отраслях химической промышленности.

С целью выяснения возможности получения бензола, толуола и ксилолов из нефти методом каталитической дегидрогенизации мы исследовали сураханский бензин 1 сорта уд. веса 0,746 (при 20°), который обладал n_D^{20} 1,4142 и содержал всего около 1% ароматических углеводородов; непредельных углеводородов в бензине не было, но присутствовали следы сернистых соединений.

В результате трехкратной фракционированной перегонки 457 *г* взятого нами для работы бензина с дефлегматором Вигре на 20 секций были получены следующие данные (табл. 1).

Таблица 1

№ фракции	Т. кип., °С	Количество, *г*	% от взятого бензина	Уд. вес при 20°	n_D^{20}
1	25—75	65,2	14,3	0,694	1,3950
2	75—105	264,5	57,9	0,751	1,4140
3	105—125	83,0	18,2	0,757	1,4193
4	125—142	25,7	5,6	0,771	1,4281
Остаток	Выше 142	7,8	1,7	—	1,4406

Мы исследовали наиболее интересные как в качественном, так и в количественном отношении фракции, кипящие при 75—105 и 105—125°. В первой из них, составляющей почти 58% по весу от исходного бензина, из интересовавших нас гексаметиленовых углеводородов сконцентриро-

ваны циклогексан и метилциклогексан, переходящие в результате каталитической дегидрогенизации в бензол и толуол.

Фракция 105—125° содержит наряду с другими углеводородами все изомерные диметилциклогексаны, дающие при полном дегидрировании смесь изомерных ксилолов.

Опыты каталитической дегидрогенизации взятых для исследования фракций сураханского бензина производились в медной трубке с внутренним диаметром 19 *мм,* помещенной в обыкновенную электрическую печь Гереуса. В трубке находился катализатор (никель, отложенный на окиси алюминия) [1], восстановленный в токе водорода при 350°; длина слоя катализатора равна 62,5 *см,* объем рабочего пространства (объем трубки, занятый катализатором) Q равен 177,1 *мл.* С переднего (верхнего) конца трубка была снабжена специальной бюреткой [2] для равномерной подачи бензина, а с заднего — охлаждаемым до 0° приемником. Все операции дегидрирования производились при 300°. Бензин каждой фракции в количестве 50 *г* пропускался через трубку с катализатором во всех опытах последовательно 3 раза со скоростью 1 *мл/мин* в слабом токе водорода. После каждого опыта определялся показатель преломления полученного катализата. В последних (№ 3) катализатах содержание образовавшихся ароматических углеводородов определялось сернокислотным методом: поглощение ароматики производилось взбалтыванием в течение 30 мин. в цилиндре, градуированном на десятые доли миллиметра, 10 *мл* исследуемого катализата с 5 *мл* серной кислоты, содержащей 7% SO_3; в продолжение первых 10 мин. после начала взбалтывания цилиндр охлаждался водой; после получасового отстаивания отмечался объем оставшегося непоглощенным бензина, отбирался специальной пипеткой нижний слой, к оставшемуся бензину прибавлялось еще 5 *мл* серной кислоты той же концентрации, и операция поглощения еще оставшейся в катализате ароматики повторялась. Изменение показателя преломления бензина при последовательном проведении его над катализатором и содержание ароматических углеводородов в конечных катализатах представлены в табл. 2.

Непредельных углеводородов в катализатах не оказалось. Потери бензина при каждой операции не превышали 5%. Следует иметь в виду, что правильно приготовленный и с необходимыми предосторожностями восстановленный никелевый катализатор, не содержащий на своей поверхности избытка никеля, почти не оказывает при 300° разрушающего действия на бензиновые углеводороды; потери в получаемых катализатах обусловливаются, главным образом, вынесением током водорода продуктов дегидрогенизации из недостаточно хорошо охлаждаемого приемника. В заводских условиях эти улетучивающиеся части будут поглощаться скрубберами.

Полученные результаты показывают, что уже при однократном проведении паров бензина над катализатором дегидрируется главная масса

Таблица 2

Фракция сураханского бензина, °С	Показатели преломления при 20°				Содержание ароматики в катализате III, объемн. %
	исследуемая фракция	катализат I	катализат II	катализат III	
75—105	1,4140	1,4447	1,4534	1,4544	52,6
105—125	1,4193	1,4450	1,4536	1,4549	53,5

гидроароматических углеводородов. Так, если принять, что катализат III каждой из исследованных фракций представляет собой продукт полной дегидрогенизации бензина, то данные фракции показывают, что в катализате I, полученном при каталитической ароматизации фракции 75—105°, дегидрировано 76% всех имеющихся в этой фракции гидроароматических углеводородов, а в катализате I фракции 105—125° 71,8%*. Повторное проведение бензина над катализатором доводит дегидрирование почти до конца.

Высокое содержание ароматических углеводородов в конечных катализатах (52,6 и 53,5%), несомненно, позволит выделить основную массу их в достаточно чистом виде несложным фракционированием. Нами уже была испытана возможность отделения толуола от других углеводородов катализата, полученного при дегидрогенизации фракции 100—102° балаханского бензина [3] путем простого фракционирования с дефлегматором Вигре в 20 секций: после трех разгонок на 5 фракций из 161 *г* катализата, взятого для разгонки и содержавшего 54,5% ароматики, было получено 60,8 *г* (39,9%) толуольной фракции (т. кип. 107—111°; n_D^{20} 1,4966) и 2,5 *г* (1,6%) остатка, представлявшего собой чистый толуол с n_D^{20} 1,4975. Ароматизированный катализат фракции, например бензина с. т. кип. 100—102°, содержащий 54,5% ароматики, может быть непосредственно взят в реакцию для получения нитропродуктов толуола.

Разделение бензола и толуола, содержащихся в катализате фракции 75—105°, также не составит больших трудностей и может быть осуществлено в одной операции при фракционировке с отделением их от жирных и пентаметиленовых углеводородов.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что фракционированное разделение бензола и толуола (т. кип. 80,1 и 110,8°) значительно легче осуществимо, нежели циклогексана и метилциклогексана (т. кип. 80,8 и 100,3°).

---

* Допущение нами линейной зависимости показателя преломления от процентного состава смеси приводит в данном случае лишь к весьма небольшим отклонениям от истинных значений.

При невозможности *полного* отделения ароматики от других углеводородов катализата фракционированной перегонкой, фракции, содержащие еще некоторое количество ароматических углеводородов, представляется возможным использовать в качестве добавок к сильно детонирующим сортам бензина и тем самым получить из них моторное топливо, обладающее высокими качествами.

В настоящем исследовании мы пользовались никелевым катализатором, уже бывшим ранее длительное время в работе при дегидрировании других объектов (фракции 100—102° сураханского и балаханского бензинов). При продолжительной работе этот катализатор постепенно снижает свою активность. Желая устранить этот недостаток, присущий всем катализаторам подобного типа, мы в отдельных опытах нашли условия его регенерации («освежения»). Пропусканием чистого сухого воздуха через «утомившийся» никелевый катализатор, находящийся в катализационной трубке, при 250° в продолжение 2 час. и последующим восстановлением при 350° окисленного таким образом катализатора, удается почти полностью регенерировать его активность и восстановить высокую эффективность в работе. С каждым отдельным катализатором можно производить такого рода регенерацию 5—6 раз; однако при последовательных регенерациях каждый раз активность катализатора несколько падает.

* * *

Более подробно мы исследовали 4 фракции сураханского бензина с постепенно расширяющимися интервалами температур кипения: I 118—120, II 120—124, III 124—130 и IV 130—140°.

В состав первых трех фракций входят из гексаметиленовых углеводородов преимущественно все изомерные диметилциклогексаны, дающие в результате каталитической дегидрогенизации соответствующие изомерные ксилолы. Фракция IV по своей температуре кипения является переходной от диметил- к триметилциклогексанам.

Все четыре исследованных образца были тщательно отобраны при фракционировании сураханского бензина прямой гонки на специальной колонке длиной 4 *м* в Московском научно-исследовательском автотракторном институте * и обладали следующими свойствами (табл. 3).

Все фракции содержали следы сернистых соединений, а также следы непредельных. В таком виде, без предварительной очистки, бензин подвергался операции дегидрирования.

В наших работах по ароматизации дегидрогенизационным катализом бакинских бензинов был поставлен вопрос — не могут ли следы серы, содержащиеся в этих бензинах, оказывать отравляющее действие на платиновый и никелевый катализаторы. Направленное в эту сторону исследо-

* П. С. Панютину за предоставленный нам бензин приносим большую благодарность.

Таблица 3

Фракция, °С	d_4^{20}	n_4^{20}	Содержание ароматики, объемн.%	Анилиновая точка
113—120	0,7575	1,4203	Около 1,0	53,2
120—124	0,7023	1,4227	1,5	51,8
124—130	0,7718	1,4278	3,5	49,8
130—140	0,7743	1,4294	4,5	51,0

вание показало, что незначительное содержание серы в бакинских бензинах не действует отрицательно на механизм дегидрогенизационного катализа гидроароматических углеводородов, входящих в состав бензина; дегидрогенизация протекает нормально, превращая их в соответствующие ароматические углеводороды и освобождая бензин от следов серы.

Дегидрирование бензина производилось в стеклянной трубке с внутренним диаметром 15 *мм* в присутствии платины, осажденной на активном угле (содержание Pt = 30%); длина слоя катализатора $l = 40$ *см*, объем трубки, занятый катализатором, $Q = 70{,}6$ *мл*. Катализатор обладал высокой активностью: при предварительном проведении над ним гексаметилена при 300° со скоростью 1 *мл* в 5 мин. получен почти чистый бензол с n_D^{20} 1,4938.

Опыты дегидрирования проводились в аппаратуре, уже описанной выше. Для исследования мы брали 40 *г* бензина каждой фракции, который пропускался через трубку с катализатором последовательно 3 раза при 300° со скоростью 1 *мл* в 5 мин. в слабом токе водорода.

Содержание ароматических углеводородов в полученных катализатах определялось как сернокислотным методом (объемные проценты), так и методом критических температур растворения в анилине (весовые проценты) [4].

Полученные результаты представлены в табл. 4. Непредельных и сернистых соединений в катализатах не оказалось.

Из сопоставления показателей преломления катализатов с показателями преломления исходных фракций бензина (табл. 3) следует, что и здесь, уже при однократном проведении бензина над платиновым катализатором, дегидрируется главная масса входящих в его состав гидроароматических углеводородов; при повторном пропускании дегидрогенизация доходит почти до конца.

Содержание ароматики в конечных катализатах первых трех фракций превышает 50 объемн. %. Следует отметить тот факт, что данные для содержания ароматических углеводородов в последних катализатах, полученные в результате определения принципиально различными метода-

Таблица 4

Фракция, °C	n_D^{20} катализата I	n_D^{20} катализата II	n_D^{20} катализата III	d_4^{20} последнего катализата	Максимальная анилиновая точка последнего катализата: до удаления ароматики	Максимальная анилиновая точка последнего катализата: после удаления ароматики	Депрессия анилиновой точки	Содержание ароматики в последнем катализате, вес. % [4]	Содержание ароматики в последнем катализате по сернокислотному методу, объемн. %
118—120	1,4502	1,4528	1,4530	0,8024	11,2	61,4	50,2	54,2	51,5
120—124	1,4555	1,4561	1,4566	0,8039	10,2	60,7	50,5	55,6	52,0
124—130	1,4559	1,4575	1,4579	0,8101	13,2	61,8	48,6	55,4	51,0
130—140	1,4518	1,4526	1,4529	0,8037	20,8	62,2	41,4	47,2	3,5

ми, весьма хорошо согласуются между собой: при пересчете значений объемных процентов, полученных сернокислотным методом, в весовые расхождение с последним составляет всего около 1%.

Пересчет объемных процентов в весовые производился по формуле

$$x = y\frac{d_2}{d_1},$$

где y — количество ароматических углеводородов в объемн. %; d_1 — удельный вес катализата; d_2 — удельный вес чистых ароматических углеводородов.

Необходимые данные для пересчета и сравнения результатов следующие (табл. 5).

Таблица 5

Катализаты фракции, °C	d_4^{20} катализата (d_1)	Ароматический углеводород в катализате	d_4^{20} ароматического углеводорода (d_2)	Содержание ароматики, вес. %: найдено	Содержание ароматики, вес. %: вычислено, из объемн. %
118—120	0,8024	*п*-Ксилол	0,8654	54,2	55,5
120—124	0,8039	*м*-Ксилол	0,865	55,6	55,9
124—130	0,8101	*о*-Ксилол	0,879	55,4	55,3
130—140	0,8037	Гемимелитол, Псевдокумол, Мезитилен	0,880	47,2	47,0

Во всех случаях сернокислотным методом получены несколько более высокие значения для содержания ароматики в катализатах.

Следствием появления большого количества ароматики в результате дегидрогенизации является значительное повышение удельного веса бензина после катализа, резкое снижение анилиновых точек и расширение интервалов температур кипения фракций ароматизированного бензина, сужающихся, впрочем, после удаления ароматики.

Таблица 6

Катализаты фракции, °С	Т. кип. катализатов при 760 *мм*, °С	
	до удаления ароматики	после удаления ароматики
118—120	116—139,5	113—117,5
120—124	118—140,0	117,5—124,5
124—130	121,5—140,5	122,5—131,5
130—140	128,5—145,0	130,0—139,0

Из значений анилиновых точек и удельного веса деароматизированных катализатов, пользуясь данными М. Д. Тиличеева [5], определен состав фракций бензина, лишенного гидроароматических углеводородов.

Таблица 7

Катализаты фракции, °С	Состав деароматизированных катализатов, вес. %		d_4^{20} деароматизированных катализатов
	цикланов (без гексаметиленовых)	парафинов	
118—120	36,1	63,9	0,7331
120—124	37,9	62,1	0,7503
124—130	47,9	52,1	0,7619
130—140	46,1	53,9	0,7632

Сопоставление удельных весов исходных фракций бензина (табл. 3) с таковыми деароматизированных катализатов (табл. 7) показывает, что в результате удаления из бензина гидроароматических углеводородов получаются более легкие сорта бензина, совершенно не содержащие при этом следов серы и непредельных соединений.

Таблица 8

Фракция, °С	Содержание углеводородов, вес. %			
	ароматики	нафтенов		парафинов
		гексаметиленовых	прочих цикланов	
118—120	Около 1,0	56,2	15,5	27,3
120—124	1,7	56,9	15,7	25,7
124—130	4,0	54,3	20,0	21,7
130—140	5,0	44,6	23,2	27,2

При пересчете полученных в результате дегидрогенизации ароматических углеводородов на гексаметиленовые (коэффициент для нашего случая $= {}^{112}/_{106}$), а цикланов (без шестичленных) на первоначальную фракцию, получены данные, характеризующие химический состав исходных фракций исследованного бензина (табл. 8). При этом было принято во внимание содержание готовой ароматики в исходных фракциях (после соответствующего пересчета содержания ароматических углеводородов из объемных процентов в весовые).

Пересчет цикланов (без шестичленных) на первоначальную фракцию производился по формуле:

$$x_1 = x \frac{110 - (a + b)}{100},$$

где x_1 — содержание цикланов в весовых процентах на первоначальную фракцию; x — содержание тех же цикланов в весовых процентах на фракцию, лишенную ароматики (табл. 7); a — содержание готовой ароматики в первоначальной фракции; b — содержание гидроароматических углеводородов в первоначальной фракции.

Выводы

1. Фракции сураханского бензина сорта I с т. кип. 75—105 и 105—125° содержат весьма большое количество гидроароматических углеводородов, дающих в результате каталитической дегидрогенизации в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия, катализаты, содержащие около 53 объемн. % ароматики.

2. Главная масса гидроароматических углеводородов (более 70%) дегидрируется уже при однократном проведении паров бензина над катализатором при 300° в слабом токе водорода.

3. Найдены условия простой, быстрой и эффективной регенерации «утомившегося» никелевого катализатора.

4. Исследованы химическая природа и состав фракций сураханского бензина с т. кип. 118—120, 120—124, 124—130 и 130—140° с помощью метода каталитической дегидрогенизации. В трех первых фракциях содержание гидроароматических углеводородов превышает 54 вес. %.

5. Уже при двукратном проведении этих фракций при 300° над платиной, осажденной на активном угле, в слабом токе водорода происходит почти полное превращение гидроароматических углеводородов в ароматические (дегидрогенизация).

6. Никелевый и платиновый катализаторы в условиях дегидрогенизации полностью освобождают бензин от следов сернистых соединений.

7. Проведено сравнение двух принципиально различных методов определения ароматических углеводородов в их смеси с нафтенами и парафинами: сернокислотного метода (поглотитель ароматики H_2SO_4 + + 7% SO_3) и метода критических температур растворения в анилине. Расхождения в полученных обоими методами данных находятся в пределах ошибки определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 667, 1924[142].
2. А. А. Баландин. ЖФХ, **4**, 268, 1933.
3. П. П. Борисов, Н. И. Шуйкин. Нефт. хоз., **26**, № 3, 43, 1934 [см. также Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. Ж. прикл. хим., **9**, 260, 1936[143]].
4. М. Д. Тиличеев, А. П. Думская. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М. Л., ГНТИ, 1931, 77
5. М. Д. Тиличеев. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М.— Л., ГНТИ, 1931, 94.

АРОМАТИЗАЦИЯ КАТАЛИЗОМ УЗКИХ ФРАКЦИЙ СУРАХАНСКОГО И БАЛАХАНСКОГО БЕНЗИНОВ

Совместно с Н. И. ШУЙКИНЫМ

Ж. прикл. хим., 9, 260—268, 1936

Из Лаборатории органической химии им. Н. Д. Зелинского Московского государственного университета

Наличие большого количества гидроароматических углеводородов в наших бакинских бензинах прямой гонки, в особенности в сураханском и балаханском, дает основание считать их богатейшим исходным материалом для получения бензола, толуола и ксилолов методом каталитической дегидрогенизации. В предыдущей работе [1] мы показали, что в результате дегидрогенизации широких фракций 75—105 и 105—125° сураханского бензина при 300° в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия, получаются катализаты, содержащие соответственно 52,6 и 53,5% ароматических углеводородов. При дегидрировании фракций 118—120, 120—124 и 124—130° в присутствии платины, осажденной на активном угле, также образуется свыше 50% ароматических углеводородов. Определение химического состава этих фракций показало, что содержание в них шестичленных нафтенов значительно превышает сумму прочих цикланов и парафинов.

А. И. Доладугин и Г. М. Егорова [2], пользуясь методом дегидрогенизации Зелинского, нашли также, что фракции 60—95° балахано-сабунчинской и сураханской нефти содержат соответственно 33 и 37%, а фракции 95—122° содержат 49 и 47% гексагидроароматических углеводородов.

Каталитическое дегидрирование большинства исследованных к настоящему времени довольно широких фракций с интервалом кипения от 20 до 35° (60—95, 75—105, 105—125 и 95—122°) дает катализаты, содержащие смесь по крайней мере двух ароматических углеводородов. Полное отделение их от других углеводородов (парафиновых и пентаметиленовых) и разделение между собой представляет известные трудности. Поэтому мы поставили себе задачей исследовать фракцию 100—102° сураханского и балаханского бензинов, в которой сконцентрирован метилциклогексан, дающий при дегидрогенизации толуол. Последний, как известно, является наиболее ценным в промышленном отношении ароматическим углеводородом.

Нами была исследована также узкая фракция 119,5—121,4° сураханского бензина, в которой из шестичленных нафтенов, несомненно, содержатся 1,3- и 1,4-диметилциклогексаны (*цис-* и *транс-*формы), дающие при дегидрогенизации *м-* и *n-*ксилолы.

Основные опыты дегидрирования проводились в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия, и платины, осажденной на активном угле, в металлических (алюминиевой, медной и железной) и стеклянных трубках.

С никелевым катализатором одним из нас [3] была предварительно изучена кинетика каталитической дегидрогенизации метилциклогексана. Было выяснено, что полученные при дегидрогенизации чистого метилциклогексана данные хорошо укладываются в уравнение Аррениуса, ($k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$) до 285°; энергия активации составляла 12 300 *кал/моль*, $k_0 = 5{,}79 \cdot 10^6$.

В настоящей работе мы старались получить основные показатели, которые можно было бы использовать при испытаниях полузаводской установки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты по дегидрогенизации проводились в аппаратуре, описанной нами в предыдущей работе [1]. Исследованные фракции 100—102° сураханского и балаханского бензинов и фракция 119,5—121,4° сураханского бензина были выделены тщательным фракционированием соответствующих бензинов прямой гонки на четырехметровой колонке в Московском автотракторном институте*.

I. Дегидрогенизация фракции 100—102° сураханского бензина (нач. кип. 99,5°; кон. кип. 102,2°)

Взятый для исследования бензин содержал около 1% ароматических углеводородов, имел d_4^{18} 0,7625 и n_D^{18} 1,4188; непредельных в бензине не было.

Предварительным исчерпывающим дегидрированием образца этой фракции в присутствии платинового катализатора до получения катализатов с неизменяющимся показателем преломления было найдено, что полностью дегидрированный бензин имеет n_D^{18} 1,4594 и содержит 65,0 объемн. % ароматики.

В некоторых случаях для суждения о глубине прошедшей дегидрогенизации мы пользовались рефрактометрическими данными, принимая с небольшой погрешностью прямолинейную зависимость между количеством продегидрированных гидроароматических углеводородов и показателем преломления катализата. Выражая эту зависимость в процентах, мы получали процент дегидрогенизации. В большинстве опытов о результатах дегидрирования мы судим по содержанию в полученных ката-

* За предоставление нам этого бензина приносим благодарность П. С. Панютину.

лизатах ароматических углеводородов, которые определялись описанным ранее сернокислотным методом [4].

а) *Предварительные испытания.* При однократном проведении 15 *г* бензина в алюминиевой трубке (внутренний диаметр 18 *мм*, длина слоя катализатора 63 *см*) над никелем, отложенным на окиси алюминия *, при 305—310° со скоростью 1 *мл/мин* в слабом токе водорода получен катализат с n_D^{18} 1,4602, который содержал 66,0% ароматики. При проведении новой такой же порции бензина со скоростью 2 *мл/мин* полученный катализат I показал n_D^{18} 1,4560 (дегидрировалось 91,5% имеющихся шестичленных нафтенов); при двух последовательных проведениях этого катализата имела место еще дальнейшая дегидрогенизация; полученные при этом катализаты: II с n_D^{18} 1,4686 и III с n_D^{18} 1,4732 обладали гораздо более высоким показателем преломления, чем катализаты, получавшиеся при исчерпывающей дегидрогенизации в присутствии платинового катализатора (n_D^{18} 1,4594). Катализаты II и III содержали соответственно 77,0 и 81,5% ароматики; непредельных углеводородов в них не оказалось. При каждом пропускании потери бензина составляли около 6%, что указывает на имевшее место значительное разложение бензина. Это обстоятельство дает основание предполагать, что в *присутствии никелевого катализатора при 305—310, помимо нормального процесса дегидрирования, совершается ароматизация другого типа, в основе которой, по-видимому, лежат пока еще не выясненные реакции изомеризации.*

Таблица 1

Дегидрогенизация фракции 100—102° сураханского бензина в медной трубке

№ опыта	Скорость проведения бензина, *мл/мин*	n_D^{18} катализата			Потери бензина, %	Содержание ароматики в конечном катализате, объемн. %
		после 1-го проведения	после 2-го проведения	после 3-го проведения		
1	1,5	1,4533	1,4678	1,4728	12,9	81,0
2	2,0	1,4510	1,4580	—	8,6	62,4
3	2,5	1,4503	1,4564	—	8,0	60,0
4	3,0	1,4485	1,4552	—	7,8	58,0
5	4,0	1,4401	1,4506	1,4552	9,5	58,0

Аналогичные результаты (табл. 1) получены также при работе с этим же катализатором при 305—310° в медной трубке (внутренний диаметр 20 *мм*, длина слоя катализатора 61,5 *см*).

* О приготовлении его см. [5].

При испытании в железной трубке (внутренний диаметр 18 *мм*, длина слоя катализатора 63 *см*) никеля, отложенного на инфузорной земле *, при 310° получались катализаты с еще более высоким показателем преломления. Так, после проведения 20 *г* бензина со скоростью 2,5 *мл/мин* полученный катализат имел n_D^{18} 1,4644 и содержал 71,5% ароматики; после повторного проведения в тех же условиях этот катализат показал n_D^{18} 1,4725 и содержал уже 80,5% ароматических углеводородов и, наконец, после третьего проведения имел n_D^{18} 1,4756 (84,0% ароматики). В полученных катализатах содержались лишь следы непредельных углеводородов. Следует отметить, что при работе с этим катализатором наблюдалось значительное разложение бензина, приводившее к потерям его в каждой операции в количестве около 10%. Кроме того, катализатор быстро утомлялся. Так, при последующем проведении над ним свежей порции (32 *г*) бензина в тех же условиях получен катализат с n_D^{18} 1,4357, содержавший лишь 27,0% ароматики. При последующих проведениях этого частично дегидрированного бензина (28,2 *г*) в тех же условиях над этим же катализатором после его регенерации опять были получены катализаты с высокими показателями преломления после первого проведения n_D^{18} 1,4705 (78,5% ароматики) и после второго проведения n_D^{18} 1,4748 (83,0% ароматики).

С целью избежать вторичных процессов ароматизации последующие опыты дегидрирования бензина проводились с бывшим уже в работе и частично утомившимся никелем, отложенным на окиси алюминия.

Таблица 2

Зависимость дегидрогенизации от температуры (в присутствии никелевого катализатора)

Температура опыта, °C	n_D^{18} катализата	Содержание ароматики в катализате, объемн. %	Потери бензина, %	Температура опыта, °C	n_D^{18} катализата	Содержание ароматики в катализате, объемн. %	Потери бензина, %
200	1,4190	1,5	2,5	270	1,4314	20,0	5,0
210	1,4201	2,5	3,0	280	1,4373	29,5	5,0
220	1,4210	3,5	3,0	290	1,4429	38,5	5,5
230	1,4219	4,5	3,0	300	1,4516	52,5	6,0
240	1,4228	6,0	3,5	310	1,4571	61,0	6,5
250	1,4246	8,5	3,5	320	1,4586	63,5	8,0
260	1,4270	13,0	3,5	330	1,4591	64,5	8,5

* Катализатор получен с московского завода «Стеол», где он применяется для гидрогенизации растительного масла.

б) *Опыты дегидрогенизации в присутствии этого никелевого катализатора* проводились в медной трубке с внутренним диаметром 20 *мм*. Катализатора, высушенного при 110°, взято 40 *г*; длина слоя его в трубке после восстановления при 350° — 25 *см*. Фракция 100—102° сураханского бензина проводилась над ним отдельными порциями по 20 *г* со скоростью 2 *мл/мин* при температурах, постепенно возрастающих от 200 до 330°. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Опыты дегидрогенизации в присутствии платины, осажденной на активном угле * (Pt 30%), проводились в той же медной трубке. Высушенного при 110° катализатора взято 28,5 *г*, длина слоя его в трубке 40 *см*. Бензин пропускался порциями по 20 *г* со скоростью 2 *мл/мин* при температурах от 200 до 350°. Получены следующие результаты (табл. 3).

Сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что до 300° дегидрогенизация фракции 100—102° сураханского бензина в присутствии платинового катализатора протекала с несколько большей скоростью. При температурах, лежащих выше 300°, никелевый катализатор средней активности дегидрировал несколько полнее платинового.

Чтобы выяснить, не имеет ли здесь решающего значения разница в длине слоя катализатора в трубке, были проведены соответствующие опыты с платиновым катализатором при 310° в тех же условиях и в той же медной трубке. Из полученных данных, представленных в табл. 4, видно, что с платиной, осажденной на активном угле, лучшие результаты получены при длине слоя катализатора в 26,9 *см* и при количестве катализатора 20 *г*.

Таким образом, несколько меньшая скорость дегидрогенизации бензина в присутствии никелевого катализатора (табл. 2) при температурах до 300° объясняется, по-видимому, частичной потерей его активности при предыдущей работе.

II. Дегидрогенизация фракции 100—102° балаханского бензина (нач. кип. 99,2°; кон. кип. 102,4°)

Бензин этой фракции (из так называемой масляной нефти) содержал следы непредельных углеводородов и около 1,5% ароматики, имел n_D^{18} 1,4183 и d_4^{18} 0,7564.

Катализат, полученный после исчерпывающего дегидрирования этой фракции в присутствии платинового катализатора как стандарта, имел n_D^{18} 1,4552 и содержал 58,8% ароматики.

а) Бензин проводился порциями по 30 *г* последовательно по нескольку раз над никелем, отложенным на окиси алюминия, при 300°

* О приготовлении этого катализатора см. [6].

Таблица 3

Зависимость дегидрогенизации от температуры (в присутствии платинового катализатора)

Температура опыта, °C	n_D^{18} катализата	Содержание ароматики в катализате, объемн. %	Потери бензина, %	Температура опыта, °C	n_D^{18} катализата	Содержание ароматики в катализате, объемн. %	Потери бензина, %
200	1,4192	1,5	2,5	280	1,4410	35,5	4,0
210	1,4192	1,5	2,5	290	1,4469	45,0	4,5
220	1,4202	2,5	2,5	300	1,4523	53,5	5,0
230	1,4218	4,5	3,0	310	1,4558	59,0	5,0
240	1,4229	6,5	3,0	320	1,4579	62,5	5,0
250	1,4258	11,0	3,5	330	1,4583	13,0	5,0
260	1,4291	16,5	3,5	340	1,4587	63,5	5,5
270	1,4340	24,5	4,0	350	1,4594	65,0	5,5

Таблица 4

Зависимость дегидрогенизации от количества платинового катализатора (и от длины его слоя в трубке)

Количество катализатора, *г*	Длина слоя катализатора, *см*	n_D^{18} катализата	Дегидрогенизация, %
5	7,4	1,4394	50,7
10	14,9	1,4498	76,3
15	20,2	1,4550	89,1
20	26,9	1,4560	91,6
25	34,2	1,4559	91,4
30	42,1	1,4536	85,7

в слабом токе водорода в медной трубке (см. выше) со скоростью 2,5 и 3,0 *мл/мин*. При этом были получены следующие результаты (табл. 5).

Непредельных в катализатах не оказалось. Потери бензина при каждом проведении его колебались в пределах 2,5—3%.

б) Фракция 100—102° балаханского бензина пропускалась порциями по 5 *г* над 30%-ным платиновым (на угле) катализатором в стеклянной трубке (внутренний диаметр 9 *мм*, вес катализатора 5,2 *г*, длина слоя его в трубке 30 *см*) при 300° с различной, постепенно возрастающей

Таблица 5

№ опыта	Скорость проведения бензина, *мл/мин*	n_D^{18} катализата					Содержание ароматики в конечных катализатах, объемн. %
		после 1-го проведения	после 2-го проведения	после 3-го проведения	после 4-го проведения	после 5-го проведения	
1	2,5	1,4375	1,4458	1,4499	1,4527	—	54,5
2	3,0	1,4313	1,4392	1,4462	1,4492	1,4527	54,5

скоростью в пределах 0,5—2,5 *мл/мин*. Полученные при этом результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

Зависимость дегидрогенизации от скорости проведения бензина (в присутствии платинового катализатора)

№ опыта	Скорость пропускания бензина, *мл/мин*	n_D^{18} катализата	Дегидрогенизация, %	№ опыта	Скорость пропускания бензина, *мл/мин*	n_D^{18} катализата	Дегидрогенизация, %
1	0,5	1,4552	100	6	1,75	1,4466	76,7
2	0,75	1,4545	98,1	7	2,0	1,4447	71,5
3	1,0	1,4524	92,4	8	2,25	1,4433	67,8
4	1,25	1,4512	89,2	9	2,5	1,4406	60,4
5	1,5	1,4497	85,1				

При повторном пропускании катализата опыта 9 в тех же условиях новый катализат показал n_D^{18} 1,4503 (дегидрогенизация на 86,7%). Данные табл. 6 иллюстрируют весьма высокую активность 30%-ного платинового катализатора, 5,2 *г* которого, занимая объем (кажущийся) 19 *мл*, дегидрируют 92,4% всех имеющихся в бензине гидроароматических углеводородов (главным образом метилциклогексан) при проведении его со скоростью 1 *мл/мин*.

в) При пропускании бензина с различными, постепенно возрастающими скоростями над этим платиновым катализатором при 300° в медной трубке (внутренний диаметр 20 *мм*; вес катализатора 19,5 *г*, слой его в трубке 26 *см*) также проходила глубокая ароматизация его (табл. 7).

Таблица 7

№ опыта	Скорость пропускания бензина, *мл/мин*	n_D^{18} катализата	Дегидрогенизация, %
1	3,0	1,4470	77,8
2	3,5	1,4463	75,9
3	4,0	1,4450	72,4
4	4,5	1,4412	62,1

г) Соединенный катализат, полученный в различных опытах дегидрогенизации фракции 100—102° балаханского бензина, имевший n_D^{18} 1,4526 и содержавший 54,5% ароматики, был взят для фракционирования с дефлегматором Вигре на 20 секций ($h = 94$ *см*). После трех последовательных разгонок 161 *г* катализата над натрием при 752 *мм* были получены следующие результаты (табл. 8).

Таблица 8

№ фракции	Температура, ° С	Вес фракции, *г*	% от общей массы	n_D^{18} фракции	Содержание ароматики, объемн. %	Количество ароматики, *г*
1	До 98	36,5	24,0	1,4187	21,0	7,7
2	98—104	18,4	12,1	1,4376	37,5	6,9
3	104—107	34,1	22,4	1,4539	55,5	19,0
4	107—110	45,1	29,6	1,4761	82,0	37,0
5	110—111	15,7	10,3	1,4870	Около 97,0	15,2
Остаток	—	2,5	1,6	1,4949	100	2,5

Полученные простой разгонкой толуольные фракции 4 и 5, составляющие, вместе с остатком, 63,3 *г* и содержащие 54,7 *г* толуола (35,9% от общей массы разогнанного катализата), могут быть взяты для непосредственного получения нитропроизводных толуола. Необходимо отметить, что при фракционировании на более совершенной колонке можно выделить значительно большее количество толуола (см. данные для фракций 2 и 3). Само собой разумеется, что и весь катализат, не подвергаясь разгонке, может быть взят для непосредственного нитрования.

III. Дегидрогенизация фракции с т. кип. 119,5—121,4° сураханского бензина

Бензин этой фракции имел n_D^{18} 1,4218 и d_4^{18} 0,7650, содержал около 2% ароматики и следы непредельных углеводородов. Катализат, полученный после исчерпывающего дегидрирования в присутствии платинового катализатора, имел n_D^{18} 1,4609 и содержал 54,0% ароматических углеводородов.

а) Бензин пропускался над никелем, отложенным на окиси алюминия, порциями по 20 *г* с различной скоростью при 305—310° в алюминиевой и медной трубках. Полученные результаты представлены в табл. 9.

б) При испытании другого катализатора — никеля, отложенного на асбесте (Ni = 40%), приготовленного прокаливанием пропитанного нитратом никеля асбеста и восстановленного затем при 350°, оказалось, что высокая в начале работы активность этого катализатора быстро падает. Так, например, при двукратном проведении над ним 20 *г* фракции 119,5—121,4° сураханского бензина при 305—310° в алюминиевой трубке (внутренний диаметр 20 *мм*, длина слоя катализатора 60 *см*) со скоростью 3 *мл/мин* полученные катализаты показали соответственно высокий показатель преломления: I. n_D^{18} 1,4455 (процент дегидрогенизации 60,6); II. n_D^{18} 1,4552 (процент дегидрогенизации 85,4), а при последующем двукратном проведении над этим катализатором свежей порции (20 *г*) этой фракции при 305—310° со скоростью в 2 раза меньшей получены катализаты уже со значительно более низким показателем преломления: I. n_D^{18}

Таблица 9

Дегидрогенизация фракции с т. кип. 119,5—121,4° сураханского бензина

Трубка	Скорость пропускания бензина, *мл/мин*	n_D^{18} катализата			Содержание ароматики в конечном катализате, объемн. %
		после 1-го пропускания	после 2-го пропускания	после 3-го пропускания	
Алюминиевая с внутренним диаметром 18 *мм*; длина слоя катализатора 63 *см*	2,0	1,4521	1,4579	—	49,5
	4,0	1,4461	1,4550	1,4589	51,0
Медная с внутренним диаметром 20 *мм*; длина слоя катализатора 61,5 *см*	1,5	1,4558	—	—	47,0
	2,5	1,4516	1,4623	—	56,5
	3,0	1,4468	1,4580	—	49,5
	3,5	1,4421	1,4506	—	40,0

1,4391 (процент дегидрогенизации 44,2); II. n_D^{18} 1,4453 (процент дегидрогенизации 60,1).

При дальнейшем проведении новой порции бензина со скоростью 1,5 *мл/мин* при той же температуре полученный катализат имел лишь n_D^{18} 1,4310 (процент дегидрогенизации 23,5).

Выводы

1. Дегидрогенизация узких фракций сураханского и балаханского бензинов при 300—310° в присутствии платины, осажденной на активном угле, и никеля, отложенного на окиси алюминия, протекает сравнительно гладко как в стеклянных, так и в металлических (алюминиевой, медной и железной) трубках.

2. При исчерпывающем дегидрировании фракций 100—102° сураханского и балаханского бензинов и фракции 119,5—121,4° сураханского бензина над платиновым катализатором при 300° получаются катализаты, содержащие соответственно 65,0, 58,5 и 54,0% ароматических углеводородов.

3. Дегидрогенизация исследованных фракций в присутствии никелевого катализатора при температурах, лежащих выше 300°, дает катализаты с аномально высоким содержанием (в некоторых опытах до 84%) ароматики. Это обстоятельство объясняется наличием в этих условиях вторичного процесса ароматизации, источником которого являются, по-видимому, идущие одновременно с дегидрированием реакции глубокой изомеризации с образованием новых гексаметиленовых циклов.

18 июля 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. Изв. АН СССР, [7], № 2, 229, 1935 [144].
2. А. И. Доладугин, Г. М. Егорова. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. М.—Л., ГНТИ, 1931, 175.
3. А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин. ЖФХ, 5, 707, 1934.
4. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ЖОХ, 4, 901, 1934 [145].
5. Н. Д. Зелинский, В. А. Комаревский. Ber., 57, 667, 1924 [146].
6. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Ber., 58, 1300, 1925 [147].

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ НЕФТИ

(Акад. В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности. Изд. АН СССР, 1936, стр. 875—882.)

Нефть и продукты ее переработки имеют громадное техническое и культурное значение в современной жизни и Организационный комитет предстоящего в 1937 г. в Москве XVII Международного геологического конгресса особенное внимание решил уделить проблеме нефти, нефтяных месторождений, исчислению мировых запасов нефти и дальнейшему выяснению ее генезиса в природе.

Будут ли выдвинуты геологами конгресса новые данные в пользу происхождения нефти из органического материала, остается пока неизвестным, но все то, что мы знаем до сих пор на основании геологических изысканий прошлого, говорит за органическое ее происхождение.

Химик в конечном итоге неизбежно должен к этим взглядам примкнуть, хотя химизм превращения в недрах земли растительной и животной массы в нефть не может еще в настоящее время считаться вполне разъясненным, так как не все стадии процесса нефтеобразования из органического вещества находят себе удовлетворительное объяснение с химической точки зрения.

Минеральная теория происхождения нефти, развитая Д. И. Менделеевым, позволяет химику гораздо легче теоретически представить вполне правдоподобную картину всех стадий реакций, ведущих, исходя из карбидов металлов и разложения их водой, к нефтяным углеводородам. Но карбиды железа и других металлов так глубоко залегают в первозданных, раскаленных породах и магматических массах, что проникновение к ним воды совершенно исключается. К тому же сухой, сильно перегретый водяной пар вряд ли реагирует с карбидами металлов. В глубинных недрах земной коры, достигающих нескольких десятков километров, при температуре в несколько тысяч градусов нет места для нефтеобразовательных процессов. Последние происходили на протяжении тысяч миллионов лет ближе к поверхности земли, в тех ее горизонтах и ярусах, где температура не превышала 300°, а возможно была и немного ниже.

В недавнее время некоторые ученые [1] пришли к выводу, что основным процессом в нефтеобразовании является деструктивная гидрогенизация органического материнского вещества нефти. Действительно, опыты показывают, что деструктивная гидрогенизация под давлением продуктов органического происхождения ведет к целому ряду простых и сложных углеводородов с ясно выраженным предельным насыщенным характером, что

свойственно и нефти различных месторождений. Откуда же берется водород, необходимый для гидрогенизации «первичной нефти»? Предполагают, что взаимодействие воды с раскаленными карбидами железа дало те массы водорода, которые, проникая из далеких глубин в верхние горизонты осадочных пород, где шел деструктивный распад материнского вещества нефти, способствовали процессам гидрогенизации, что и привело к образованию насыщенной водородом нефти. Таким образом, теория органического происхождения нефти смыкается с минеральным происхождением водорода, необходимого для гидрогенизации. Но генезис водородных масс в недрах земли остается все же невыясненным.

Вспомним основные положения геологии о происхождении нефти:

1. Нефть — продукт животного и растительного происхождения; органические остатки вскоре по их накоплении защищены были от влияния кислорода воздуха.

2. Нефть образовывалась во все времена истории земли, как только появилась органическая жизнь.

3. Нефть могла собраться только в таких местах, где не было ей выхода. Прикрытие материнского вещества нефти породами, непроницаемыми для газов, невысокая температура и большое давление являлись условиями, благоприятствующими ее образованию.

4. Первичные месторождения нефти находятся в осадочных породах морских бассейнов.

5. Брожение в анаэробных условиях оказывало содействие, подготовляя органический материал, лишая его кислорода, для нефтеобразовательных процессов.

6. Миграция нефти из первичных залежей могла произойти через расщелины в породах только на небольшие пространства.

7. Движущая сила нефти обусловливается главным образом заключенным в ней газом.

8. Залежи нефти почти все водного происхождения; это — образования неглубоких прибрежных водных бассейнов, сопровождавшиеся постепенным опусканием берегов.

9. Нефть находится преимущественно в антиклинальных складках осадочных пород, в их куполообразных возвышениях.

Особенно важно положение, что нефтяная залежь занимает замкнутое со всех сторон пространство, образуя нечто вроде линз в земной коре, в котором должны находиться все конечные продукты нефтеобразовательных процессов.

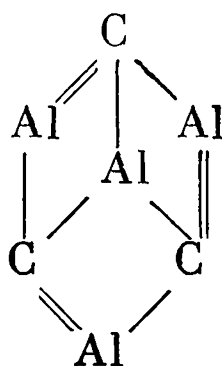
Принимая во внимание геотермический градиент, следует, что температура около 400° находится на глубине 12 *км*; однако нефтяная залежь расположена много ближе к земной поверхности, и термические условия для нефтеобразования, в зависимости от меньших глубин залегания мате-

ринского вещества нефти, были гораздо ниже приведенной выше температуры.

Для меня является неприемлемым предположение, что в гидрогенизации органического материала, претерпевшего ряд глубоких изменений в природных условиях и превратившегося в смолообразную массу так называемой первичной нефти, карбидный водород был гидрирующим началом. Откуда же берется водород, столь необходимый с химической точки зрения для придания нефти насыщенного характера? Нельзя ли допустить, что радиоактивность земли лучистой энергией своих минералов, разлагая воду, дает достаточное количество водорода для гидрогенизации продуктов распада материнского вещества? Кислород разложенной воды принял участие в окислительных реакциях осколков биохимического, а затем термического распада органического материала и способствовал образованию всех кислородсодержащих соединений, найденных в нефти, и в особенности смол, главная часть которых благодаря своей вязкости остается в недрах земли, повышая ту концентрацию нефтяных масел, которые пропитывают минеральную массу осадочной породы и не могут быть извлечены на поверхность земли.

Интересно сопоставить нефть и каменноугольную смолу в отношении их химической природы: первая представляет как бы гидрированную каменноугольную смолу, последняя — продукт дегидрогенизации нефти. Химическое родство между этими продуктами настолько близко, что хотелось бы сказать: в недрах земли имелись условия для образования каменноугольной смолы с последующим ее гидрированием.

Есть еще и другой весьма важный вопрос, мало затронутый в связи с происхождением нефти. Это — массы природного газа, состоящие почти исключительно из метана. Метан выделяется в неизмеримых по величине количествах из недр земли на нефтеносных площадях или вблизи районов, где находятся нефтяные залежи. Проще всего, казалось бы, принять, что метан — карбидного происхождения, что именно алюминий-карбид Al_4C_3, целиком разлагающийся водой на окись алюминия и метан, является производителем метана в природе. Строение алюминий-карбида можно представить так:



Из такого строения следует, что алюминий-карбид дает при разложении водой только метан, чем он и отличается от других карбидов, легко

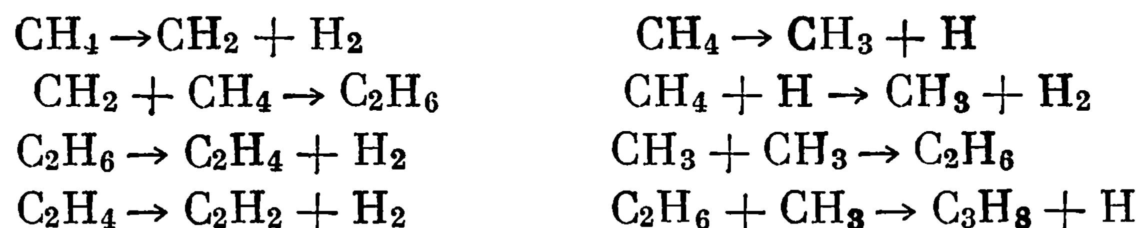
разлагаемых водой. Этот карбид наиболее богат углеродом (33,3%). Цементит Fe_3C содержит 6,6% углерода; плавясь при 1250°, он выделяет графит и дает углеродистое железо, содержащее только 4,5% углерода. Присутствие карбида алюминия в первозданных породах земной коры могло бы объяснить те громадные количества природного газа, состоящего главным образом из метана, которые выделяются из недр земли.

Этот газ состоит из метана с незначительной примесью ближайших к нему газообразных парафинов. Только в редких случаях в некоторых нефтеносных областях США (Кентукки и Иллинойс) содержание высших газообразных гомологов метана достигает больших количеств (69,7 и 59,6%). Интересно отметить, что в природном газе находятся лишь следы азота, хотя это и не общее явление, так как в некоторых месторождениях Арканзаса (Канзас и Техас) в естественном газе содержится от 38,3 до 82,7 и 85,5% азота [2]. Таким образом, в редких случаях природный газ состоит почти только из азота. Каково происхождение азота, выделяющегося в этих местах из недр земли в таких больших количествах, остается пока неразъясненным.

Однако метан представляет и биохимический продукт распада целлюлозы, входящей в огромных количествах в сложную смесь из растительных и животных остатков, являющихся материнским веществом нефти. Органическое происхождение в природе метана вне сомнения; клетчатка водорослей, погребенных с прочими остатками органической жизни, явилась источником образования метана. Если представить себе, что массы метана, в конечном итоге всех превращений органического вещества, скопились в замкнутом пространстве, где раньше залегло материнское вещество нефти, то и сам метан не оставался на протяжении тысячелетий химически инертным газом, но, под влиянием повышенной температуры недр земли и господствующего там давления, мог сам стать источником нефтеобразования. Опыт, например, показывает, что весьма кратковременное контактирование метана при температуре 1000° дает уже заметные количества горючего масла, в котором свыше 50% приходится на бензиновую фракцию; из 1 *м*^{3} метана можно получить 45—50 *г* горючего масла [3]. Значит ли это, что в природных условиях для превращения метана в горючие масла необходима такая же высокая температура? Отнюдь нет, так как то, что делает высокая температура в секунды и их доли, может совершаться при гораздо более низкой температуре на протяжении долгих геологических периодов времени.

Среди массы молекул метана, имеющих среднюю температуру 300—400°, всегда найдутся такие молекулы, которые будут перегреты до более высокой температуры.

Термические реакции метана протекают в следующем направлении, вызывая появление свободных радикалов и водорода [4, 5]:



$$CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2 \qquad CH_4 \rightarrow CH_3 + H$$
$$CH_2 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 \qquad CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$$
$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \qquad CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$$
$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2 \qquad C_2H_6 + CH_3 \rightarrow C_3H_8 + H$$

Свободные радикалы — метеновый и метильный — как промежуточные мимолетные образования играют в термических реакциях усложнения химических форм весьма важную роль.

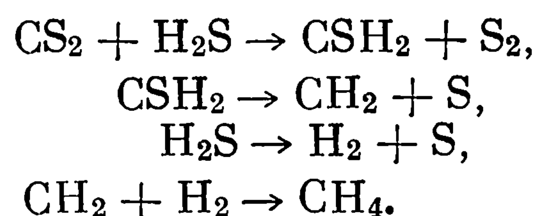
Недавно мы наблюдали возникновение метеновых радикалов при термическом разложении циклогексана под влиянием контакта при невысокой температуре 300—330° [6]. На этом основании становится ясным, что сочетание метеновых радикалов между собой, завершенное присоединением двух метильных групп, ведет к синтезу предельных парафиновых углеводородов нормального строения. Этилен и ацетилен, возникшие также из метана, дают полиметиленовые циклы, ароматические углеводороды и гидрированные многоядерные системы. Все они и находятся в нефти. Таким образом, метан как продукт распада в метаболизме превращений органической материи может вновь стать источником, ведущим к усложнению химических форм и образованию сложных углеводородов. Но и непредельные углеводороды, возникающие из метана,— этилен, пропилен и бутилен — дают при кратковременном термическом воздействии на них (600—800°) большие выходы на горючие масла (35—40% от веса взятого олефина).

Много лет назад, проводя лекционный опыт синтеза метана, по Бертело, реакцией нагретой меди на смесь сероуглерода с сероводородом, я заметил в холодной части реакционной трубки, выводящей образующийся метан, небольшие количества твердого углеводорода парафинового характера. Образование его становится теперь понятным:



$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu \rightarrow CH_4 + 4Cu_2S.$$

Промежуточные же стадии этой реакции скрыты и могут быть расчленены следующим образом:



$$CS_2 + H_2S \rightarrow CSH_2 + S_2,$$
$$CSH_2 \rightarrow CH_2 + S,$$
$$H_2S \rightarrow H_2 + S,$$
$$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4.$$

Метан является источником образования, как выше мы видели, метеновых радикалов; эти последние ассоциируют между собой в разнообразные цепи, которые, присоединяя метильные радикалы, в момент их возникновения, дают парафиновые углеводороды.

Несколькими замечаниями о генезисе нефти я нисколько не думаю решать сложного вопроса об ее происхождении. Для меня остается наиболее

правдоподобным органическое ее происхождение, что подтверждается и оптической деятельностью нефтяных масел. Почти все они, из различных месторождений нефти, оказались оптически деятельными, как это выяснил в своих интересных работах покойный М. А. Ракузин. Результаты этих работ особенно приветствовали знаменитый геолог Э. Зюсс и наш академик Ф. Н. Чернышев, усмотревшие, как и другие геологи, в оптической активности нефти одно из существеннейших доказательств органического происхождения этого природного продукта. Большинство природой созданных органических соединений обладает ясно выраженной диссиметрией, и потому они оптически деятельны. Это свойство сохранилось и у некоторых углеводородов нефти, представляющих осколки оптически активного материнского вещества нефти.

За последние годы появился ряд исследований [7], показавших, что сложные органические соединения, вырабатываемые животными и растениями, можно искусственно разложить так, что получаемая при этом в хороших выходах смола вполне похожа по внешнему виду и запаху на природную нефть. Даже химические и физические свойства углеводородов, входящих в состав этой искусственной нефти, совпадают с таковыми природной нефти, а высококипящие масла этой искусственной нефти оказались оптически деятельными. Химику удается, таким образом, природный органический материал превратить в нефтяные горючие масла, причем можно констатировать, что, в зависимости от состава и строения природных веществ разложением их, образуется определенная смесь нефтяных углеводородов, в которой имеются все типичные представители углеводородов нефти, но в различном количественном соотношении. Например, холестерин наряду с предельными формами дает много циклических углеводородов, производных пентаметилена и гексаметилена, и мало углеводородов ароматических. Бетулин, смолистое кристаллическое вещество, весьма близкое к растительным стеринам, дает иные соотношения возникающих из него углеводородов. Канифоль (абиетиновая кислота) и копалы дают смесь углеводородов, богатую по содержанию в ней ароматических углеводородов. Все приведенные выше вещества обладают оптической деятельностью, и искусственная нефть, полученная из них, также оказалась оптически активной. Каучук, естественный и искусственный, также дал вполне нефтеподобную смолу, состоящую из своеобразной смеси предельных углеводородов, богатых производными циклогексана [8].

Нельзя сказать, как это думал Энглер, что различный по составу химический характер природной нефти обусловливается различными, в смысле температуры и давления, условиями ее образования, но не различным исходным материалом материнского вещества нефти. Сама химическая природа этого материала обусловливает значительные отличия, наблюдаемые в общем характере нефти различных месторождений. Из советских нефтей, например, бакинская богата содержащимися в ней циклическими

формами; грозненская богата парафинами и включает немного ароматических углеводородов; майкопская имеет сравнительно много ароматических углеводородов, которыми богата также нефть уральских месторождений (Пермь). Подобные же отличия встречаются в нефтях польской и румынской: первая богата парафинами, а вторая — ароматикой. То же можно сказать об остальных мировых месторождениях нефти: сохраняя общий характер, свойственный всем нефтям без исключения, нефтяные месторождения имеют нефть с преобладанием в ней тех или иных углеводородов.

Влиять на общий характер нефти должно и количество свободного водорода, принимающего участие в процессах нефтеобразования данного месторождения. Мы обратили выше внимание, что водород для процесса гидрогенизации в недрах земли может произойти благодаря радиоактивности земной коры, а также тем термическим реакциям метана, которые претерпевает в бескислородной среде этот конечный продукт распада всех органических веществ.

Нефть произошла из растительных и животных остатков; растения, в особенности водоросли прибрежных морских и озерных бассейнов, во все времена геологической истории земли давали неизмеримо богатый источник целлюлозы, брожение которой превратило ее в массы метана. Но брожение целлюлозы сопровождается еще и возникновением жирных кислот, как это доказал Омельянский. Следовательно, не только жиры животного мира и клетчатка и смолы растительного мира могли быть материнским веществом нефти, но и те жирные кислоты, которые сопутствуют метановому брожению целлюлозы.

Так обстояло дело, когда клетчатка растения находилась на незначительных глубинах земли, где температура благоприятствовала биохимическому ее распаду на метан, водород и жирные кислоты. Когда же она погружалась вместе с остатками животной жизни в более отдаленные от поверхности горизонты земной коры, тогда шел процесс самораспада клетчатки до конца. Древесина при температуре около 270° начинает претерпевать самопроизвольно протекающий без доступа воздуха экзотермический процесс сухой перегонки, ведущий к образованию смолы. Так, думается мне, произошла «первичная нефть», которая под давлением водорода и постепенно им насыщаясь дает нефть настоящую.

Если под влиянием кислорода воздуха и биохимических процессов углерод всякого органического тела в конечном итоге превращается в угольную кислоту, то тот же углерод органической материи, в условиях отсутствия кислорода, благодаря биохимическим анаэробным процессам превращается главным образом в метан, как в последнюю и простейшую стадию распада.

Таким образом, можно видеть и в метане то углеродистое соединение, которое в подходящих условиях способно стать источником усложнения

химических форм, вплоть до всех углеводородов, входящих в состав нефти. Рассеяние углеродных атомов сложной материи до образования молекул метана и вновь ассоциация этих атомов, на основе химических превращений метана, до высших форм органических веществ представляет постоянно идущий в природе динамический процесс. Не надо забывать, что теплота образования метана выражается небольшой величиной (22 *кал*), тогда как скрытый в нем запас химической энергии, выраженный в тепловых единицах, очень велик, почти в 10 раз бо̀льший. Этот запас энергии только ступенчато постепенно расходуется при образовании из метана более сложных углеродистых форм. Следовательно, конечный продукт распада органических веществ, богатый скрытой в нем энергией, может стать началом возникновения и эволюции из него новых форм органических соединений.

Не представляется ли поэтому несомненной связь нефтеобразования с колоссальными запасами метана в недрах земли, в том именно смысле, что метан и сам по себе может быть материнским веществом нефти в круговом процессе динамических превращений материи?

Декабрь, 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Стадников. Происхождение углей и нефти. Л., ГХТИ, 1933.
2. К. Эллис. Химия углеводородов нефти и их производных, т. I. М., ОНТИ, 1936, стр. 21.
3. G. Egloff, E. Wilson. Ind. Eng. Chem., 27, 928, 1935.
4. L. S. Kassel. J. Am. Chem. Soc., 54, 3949, 1932.
5. F. O. Rice, M. D. Dooley. J. Am. Chem. Soc., 56, 2747, 1934.
6. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР, 255, 1934[148].
7. Н. Д. Зелинский. Ber., 60, 1793, 1927; Н. Д. Зелинский, К. П. Лавровский. Ber., 61, 1054. 1291, 1928; 62, 1264, 1929; Н. Д. Зелинский, Н. Н. Семигановский. Ber., 62, 2202, 1929; Н. Д. Зелинский, Н. С. Козлов. Ber., 64, 2130, 1931[149].
8. Н. Д. Зелинский, Н. С. Козлов. Lieb. Ann., 497, 160, 1932.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Вестн. АН СССР. № 10—11, 61—66, 1945

Вопрос о пирогенетическом разложении нефти для получения ароматических углеводородов был поднят уже давно. Работы, поставленные в этом направлении, показали, что происходит глубокий распад и крекинг нефти и ее отдельных углеводородов с образованием газов и смол, из которых можно выделить лишь весьма незначительное количество ценной ароматики — не более 5—10% бензола и толуола. Поэтому так важно и интересно было сделать попытку провести подобные реакции при помощи катализа — метода, позволяющего вести процесс дегидрогенизации и ароматизации при гораздо более низких температурах. Этому вопросу я и уделил особое внимание и впервые показал, что в контакте с платиной и палладием, а также с никелем, отложенном на окиси алюминия, можно вести дегидрогенизацию уже при температуре не выше 300°, а гидрогенизацию — при более низкой температуре. Каталитические явления представляют одну из интереснейших областей науки и имеют большое значение в развитии органической химии.

Чтобы выяснить химизм процессов, которые может претерпевать нефть, необходимо было исследовать поведение отдельных углеводородов, входящих в состав как широких, так и узких фракций нефти, которые еще представляют собой сложные смеси. Это было особенно интересно потому, что наша нефть по своему физическому и химическому характеру значительно отличается от нефтей других месторождений, в том числе и от американской. Еще Менделеев обратил внимание на то, что кавказская нефть обладает особыми свойствами, в частности более высоким удельным весом, а тяжелые масла, получаемые из нее, являются наиболее пригодными смазочными маслами.

Представляло глубокий интерес и с теоретической стороны исследовать вопрос о механизме каталитических превращений нефтяных углеводородов. С этой точки зрения я обратил внимание на мысли Менделеева о влиянии прикосновения на ход химических превращений. Взгляды Менделеева я стремился применить к катализу углеводородов в направлении изучения изменения формы молекул под влиянием контакта и температуры и изучения роли происходящей при этом деформации. Наряду с этим большую пользу при изучении исследуемых фактов оказала теория мультиплетов, которая дает ясное представление о механизме гетерогенного катализа. Она возникла и развилась под влиянием фактов, полученных моей лабораторией. Представляет также большой интерес теория ансамблей Кобозева, рассматривающая характер распределения активных центров на поверхности катализаторов.

В результате работы моей и моих сотрудников было выяснено, что циклические углеводороды нефти под влиянием катализа способны к самым разнообразным химическим превращениям. Знание этих превращений приводит к возможности их практического использования. Из таких превращений отмечу в первую очередь ароматизацию, позволяющую получать из нефти бензол, толуол и другие ценные углеводороды ароматического ряда, тогда как раньше эти вещества получались из каменноугольного дегтя и притом в менее чистом виде. Ароматизация важна не только для получения бензола, толуола и их производных, но и как процесс, облагораживающий моторное топливо, повышающий его антидетонационные свойства, что так важно при современном развитии моторостроения и стремлении возможно выше поднять сжатие в цилиндрах. Замечу кстати, что термин «ароматизация» в современной науке потерял свой первоначально вульгарный смысл. Как было выяснено мною, отчасти совместно с моими учениками, ароматические углеводороды можно получить из углеводородов нефти при помощи низко- и высокотемпературных реакций следующими путями: дегидрогенизацией шестичленных циклических углеводородов; дегидроциклизацией углеводородов с открытой цепью; раскрытием пятичленных циклов вследствие их гидрогенизации с дальнейшей дегидроциклизацией; изомеризацией замещенных пятичленных циклов в шестичленные и их дегидрогенизацией необратимым катализом не сполна гидрированных ароматических углеводородов.

Дегидрогенизация. В последние годы получила многочисленные подтверждения открытая мною чрезвычайно интересная закономерность, которая заключается в том, что над платиной, палладием и никелем на окиси алюминия при 300° гладко (практически со 100%-ным выходом) претерпевают дегидрогенизационный катализ только шестичленные циклические углеводороды, превращаясь в углеводороды ароматические.

Так, например, циклогексан, метилциклогексан, их гомологи и декагидронафталин способны дегидрироваться, а циклопентан или циклобутан не обладают этой способностью. Метод дегидрогенизации оказывает неоценимые услуги при решении разнообразных вопросов, касающихся состава углеводородных смесей и в том числе нефтяных фракций, потому что шестичленные углеводороды можно превратить в ароматические, после чего их легко выделить и идентифицировать. Таким образом, мне впервые удалось показать, что кавказская нефть характеризуется не только шестичленными циклами, но и другими (преимущественно пятичленными). Мне удалось также показать, что такие природные продукты, как нефтяные (нафтеновые) кислоты, тоже являются производными пятичленных циклов.

В последние годы метод низкотемпературной дегидрогенизации (ароматизации) нефтяных погонов приобретает очень важное промышленное

значение, в частности, для получения толуола, нужного для обороны страны. Значение и пригодность этого метода были доказаны работами, которые были произведены у меня в лаборатории задолго до второй мировой войны.

Низкотемпературный метод имеет много преимуществ: малая затрата тепловой энергии, гладкость протекания реакции, отсутствие побочных процессов, а также длительная работа катализатора без отравления его продуктами распада.

Кроме низкотемпературного метода существует разработанный у нас в лаборатории высокотемпературный метод дегидрогенизации над окисью хрома, молибдена или ванадия на носителях. Мультиплетная теория объясняет низко- и высокотемпературную дегидрогенизацию различием в механизме процесса и, в частности, различной ориентацией молекул.

Дегидроциклизация. Еще 20 лет назад я наблюдал, что при катализе циклических углеводородов в известных условиях происходит замыкание новых циклов. Так, из симметричного дифенилэтана путем отщепления четырех атомов водорода получается фенантрен. Эта реакция представляет собой низкотемпературную конденсацию под влиянием контакта и синтез таких углеводородов, которые обычно получаются при распаде органических соединений при очень высокой температуре.

Затем нами было обнаружено, что и углеводороды жирного ряда способны замыкаться в шестичленное кольцо, причем на том же катализаторе происходит дальнейшая дегидрогенизация его в ароматический углеводород. Так, *н*-гептан превращается в толуол. Реакция имеет большое теоретическое значение, перебрасывая новый мост между двумя большими разделами органической химии.

Гидрогенизация пятичленных циклов. По теории натяжения Байера, самым устойчивым циклом считается пятичленный. Однако, как было нами найдено, в определенных условиях именно он, а не шестичленный цикл, раскрывается, давая открытую цепь углеродных атомов. Реакция происходит при проведении паров углеводорода с водородом над платиновым катализатором при температуре около 300°. Наблюденные нами факты противоречат теории Байера. Кольца с меньшим числом углеродных атомов раскрываются еще легче, чем пятичленный цикл.

Эта новая реакция, помимо теоретического, представляет также большой практический интерес для нефтеперерабатывающей промышленности. Каталитическое раскрытие пятичленных циклов приводит к углеводородам с открытой цепью, а последние, как мы видели выше, способны ароматизироваться. Обе реакции можно проводить в одном и том же приборе в одинаковых условиях. Это значительно расширяет сырьевую нефтяную базу для получения ароматических углеводородов, потому что теперь переводятся в ароматику не только имевшиеся в нефти шестичленные циклы, но и углеводороды, являющиеся производными пятичленного цикла.

Реакция разложения и изомеризация под влиянием хлористого алюминия. В присутствии хлористого алюминия углеводороды претерпевают различные превращения.

Еще в 1918 г. мне удалось показать, что такие тяжелые нефтяные продукты, как, например, соляровое масло, под действием нагревания с хлористым алюминием при невысокой температуре расщепляются, давая более легкие углеводороды предельного характера, которые могут использоваться в качестве бензина (бензинизация нефти). Такой бензин вырабатывался и применялся в советской авиации в годы гражданской войны. Подобный способ под названием крекинга с хлористым алюминием нашел впоследствии широкое применение.

Позже мы исследовали действие хлористого алюминия при нагревании на различные соединения, входящие в состав организмов (холестерин, бетулин, смоляные растительные кислоты), и во многих случаях получали смеси углеводородов, которые можно назвать искусственной нефтью. Это позволило мне подвести экспериментальный фундамент под теорию органического происхождения нефти и показать большое значение катализа при ее образовании.

В нефтеперерабатывающей практике может найти широкое применение интересная реакция, открытая мною и исследовавшаяся далее в моей лаборатории. Оказалось, что уже при низкой температуре (до 70°) замещенные пяти- и семичленные циклы в присутствии хлористого алюминия изомеризуются в шестичленные. Последние можно и дегидрировать, и, таким образом, из нефти получать новые количества ароматики. Ясно, что этот метод приобретает важное значение и для анализа нефти и ее фракций.

Необратимый катализ. Явление перераспределения под влиянием платины или палладия водородных атомов между молекулами не сполна гидрированных шестичленных циклов было мною названо необратимым катализом. Так, циклогексен в паровой фазе (80—100°) при соприкосновении с платиной или палладием, не выделяя водорода наружу, нацело и быстро превращается в циклогексан и бензол. Этот процесс потому необратим, что нет катализатора, который из смеси бензола с циклогексаном возродил бы циклогексен. Точно так же изомерные циклогексадиены с платиной или палладием очень быстро превращаются в конечном итоге в бензол и циклогексан. Аналогичным образом, наряду с вполне гидрированными формами, могут образоваться и другие, более сложные ароматические углеводороды, что и было выяснено нами, в частности, на ряде терпеновых углеводородов. Интересно, что даже в том случае, когда двойная или тройная связь находится не в кольце, а в боковой цепи циклогексанового углеводорода, последний претерпевает необратимый катализ. Подобные случаи подробно исследованы в моей лаборатории; их механизм таков, что кратная связь вследствие каталитической изомеризации мигрирует внутрь кольца, а затем происходит необратимый катализ.

Перехожу к другим наблюденным нами важным реакциям углеводородов, уже не касающимся образования ароматических ядер.

Дегидрогенизация открытых цепей. Высокотемпературной дегидрогенизации способны подвергаться и углеводороды с открытыми цепями. В этом направлении у нас в лаборатории проведено детальное изучение дегидрогенизации бутана в бутилен, бутилена в бутадиен и этилбензола в стирол. На основании этих реакций может получаться синтетический каучук из нефтяных газов и нефти, а также высокооктановый бензин, электроизоляционные материалы и пластмассы высокого качества. Лабораторные работы проводились одновременно у нас и в США. Нами получены результаты лучшие, чем у американских химиков. В США развилась крупная промышленность синтетического каучука, в большей своей части основанная на этих реакциях и позволившая США во время второй мировой войны освободиться от импорта натурального каучука. Такие реакции были распространены далее на другие жирноароматические углеводороды. Получаемые из них вещества тоже могут служить и для синтеза каучука совместной полимеризацией с бутадиеном и как прибавки к моторному топливу, повышающие его октановое число.

Контактная изомеризация. В контакте с твердыми катализаторами могут происходить различные явления изомеризации. Мы наблюдали интересные случаи миграции двойной связи внутрь молекулы. О некоторых из них было сказано выше. Миграция двойной связи внутрь молекулы может иметь и практическое значение — как средство для повышения октанового числа моторных топлив.

При контактных превращениях могут происходить изменения углеродного скелета молекул, например превращение циклогексена и циклогептена в производные циклопентена.

Металлические катализаторы способны проводить и тот вид изомеризации, где реагирующими и получающимися веществами являются *цис-* и *транс-*изомеры. Трудно себе представить, чтобы подобные реакции происходили иначе, как через стадию свободных радикалов на поверхности.

Образование метиленовых радикалов. Существование свободных метиленовых радикалов на поверхности во время каталитической реакции было показано нами в случае каталитического превращения циклогексана. При проведении циклогексана в токе водорода при 300—350° над никелем на окиси алюминия, наряду с бензолом и метаном — продуктами полного распада циклогексанового кольца, образуются в значительных количествах толуол, ксилол, метил- и диметилциклогексаны. Эти вещества могут образоваться только путем синтетического процесса, а именно путем внедрения метиленовых радикалов, образующихся при распаде циклогексана, в бензол и циклогексан. Аналогично метиленовые радикалы возникают и при образовании синтина из окиси углерода и во-

дорода, что было доказано нами обнаружением толуола при введении бензола в реагирующую смесь. Экспериментальное обнаружение метиленовых радикалов проливает свет на механизм образования синтина.

Получение синтина из окиси углерода и водорода. Эта реакция, открытая Фишером и Тропшем, подробно изучалась у нас в лаборатории. Хотя Советский Союз и богат естественной нефтью, однако получение искусственного бензина может оказаться важным для районов, удаленных от нефтяных месторождений и богатых лесом, торфом или бурым углем, из которых можно получать водяной газ.

Синтин, как известно, представляет собой смесь парафиновых углеводородов с неразветвленной цепью и потому с невысоким октановым числом. Его качество можно повысить, подвергнув высокотемпературной дегидрогенизации. Таким образом, можно получать ароматические углеводороды из синтина, т. е. в конечном счете из водяного газа.

Подвергая крекингу с хлористым алюминием твердые парафиновые углеводороды из синтина, можно получить легкие горючие масла с такими же физическими и химическими свойствами, как и из грозненского парафина в аналогичных условиях. Это указывает на аналогию между механизмами синтеза твердых парафинов в природе и в лабораторных условиях (из водяного газа) — через метиленовые радикалы.

Реакция ацетилена. Мною показано, что ацетилен в контакте с активированным углем гладко уплотняется в бензол. Позже нами был воспроизведен не описанный в тогдашней литературе способ конденсации ацетилена в винилацетилен и дивинилацетилен и получен хлоропрен, служащий основой для синтеза одного из видов каучука.

Тиокол. Интересные свойства так называемого тиокола — продукта конденсации этилена с серой — послужили поводом для постановки работ по синтезу этого вещества в моей лаборатории, который и был успешно проведен. Тиокол представляет собой вид синтетического каучука, отличается крайне малой растворимостью в обычных растворителях; поэтому он особенно пригоден для изготовления авиационных бензобаков, рукавов для перекачки бензина и т. п.

Для более глубокого изучения каталитических реакций было важно, помимо синтетических методов, применить и усовершенствовать методы, мало применяемые в синтетической органической химии. Сюда в первую очередь относится химическая кинетика. Пришлось провести большую работу в этом отношении при исследовании гетерогенно-каталитических органических реакций в паровой фазе. Для этого надо было разработать и аппаратуру, и методику измерений, и даже способы расчета. Таким образом, было изучено большое число реакций и получен большой экспериментальный материал, позволяющий делать выводы о механизме протекающих процессов. Каталитические реакции отличаются от обычных присутствием третьего тела — катализатора с его ролью и физическими и химическими

особенностями. Твердые катализаторы представляют собой кристаллические вещества. Для их исследования был применен метод рентгено-структурного анализа. При этом были получены новые результаты. Найдено, что активный катализатор должен обладать оптимальной дисперсностью и оптимальным параметром решетки, которая не должна быть сильно деформированной.

Успех исследования в области катализа часто зависит от способов анализа получающихся смесей. При работе с углеводородами приходится прибегать к особым методам. Такие химические методы были разработаны нами на основе рассмотренных выше каталитических реакций. Наряду с этим большое значение имеют для анализа также физические методы. В моей лаборатории было разработано применение главным образом двух из них: метода точной разгонки жидких углеводородных смесей и (совместно с лабораторией члена-корр. АН СССР Г. С. Ландсберга) оптического метода комбинационного рассеяния света, позволяющего производить качественный и количественный анализ углеводородных смесей. Анализ здесь возможен благодаря тому, что молекулы различных углеводородов обладают специфическими частотами. Разработка двух названных методов переросла чисто аналитические цели. Эти исследования получили самостоятельный интерес, особенно изучение спектров комбинационного рассеяния света индивидуальных углеводородов в зависимости от их строения.

В течение последних лет мною неоднократно обращалось внимание на важность применения к каталитическим и некаталитическим реакциям органической химии нового, мощного метода — сверхвысоких давлений. В настоящее время мною совместно с Л. Ф. Верещагиным налажена работа специальной лаборатории по сверхвысоким давлениям в Институте органической химии АН СССР. В этой лаборатории уже исследованы полимеризация непредельных соединений и интересное явление взрывного разложения циклопентадиена. Продолжение работы по сверхвысоким давлениям обещает дать много важных для науки фактов.

Из сказанного достаточно ясно, насколько важно продолжать работу в области контактно-каталитических процессов, которая не только обогатит науку новыми теоретическими представлениями о механизме химических процессов, но и будет иметь большое значение для народного хозяйства и обороны страны. В этом направлении и проводятся дальнейшие исследования в руководимых мною лабораториях Академии наук СССР и Московского государственного университета.

Все изложенные здесь в сжатом виде результаты были получены на протяжении ряда последних лет. Своими достижениями мы обязаны в первую очередь тем благоприятным условиям для научной работы, которые созданы в нашей стране.

ХИМИЯ АМИНОКИСЛОТ, БЕЛКОВ И БИОХИМИЯ



О СЕРОВОДОРОДНОМ БРОЖЕНИИ В ЧЕРНОМ МОРЕ И ОДЕССКИХ ЛИМАНАХ

ЖРХО, 25, 298—303, 1893
Протокол заседания Отделения химии РФХО 13 мая 1893 г.

В конце июля 1891 г., по предложению бывшего проф. Новороссийского университета, а ныне акад. А. О. Ковалевского, я принял участие в глубоководной экспедиции по исследованию вод Черного моря, снаряженной при помощи Морского министерства и на средства Новороссийского общества естествоиспытателей, Географического общества, а также города Одессы.

В экспедиции 1890 г. Андрусовым впервые было обращено внимание на повсеместное нахождение в водах Черного моря сероводорода. Такой характер Черноморского бассейна, являясь исключительным, не мог, как казалось, не отразиться на фауне (на что и указывает Андрусов) [1] и, надо полагать, на флоре, а также на общем характере химических явлений, имеющих место в водах Черного моря.

С целью более близкого ознакомления с составом соляной массы черноморской воды, а также с характером и количеством растворимых в ней газов (главным образом сероводорода), Новороссийское общество естествоиспытателей снарядило в экспедицию 1891 г. химика А. Лебединцева, который собрал громадный материал и в настоящее время занят обработкой его.

Из предварительного отчета Лебединцева видно [2], что, начиная с глубины в 233 *м*, сероводород повсеместно находится в Черном море, и количество его, постепенно увеличиваясь по направлению ко дну, доходит у дна, на глубине в 2751 *м*, до 655 *мл* сероводорода в 100 *л* воды. Таким образом, вода, соприкасающаяся с грунтом моря, заключает в 20 раз более сероводорода, чем у поверхности моря (на глубине в 233 *м* на 100 *л* воды приходится всего 33 *мл* H_2S).

Что касается причин, вызывающих такое значительное содержание сероводорода в воде Черного моря, то по этому поводу была высказана Андрусовым гипотеза, сильно им защищаемая, что первоначальным источником сероводорода служили белковые вещества организмов, вымерших в недавнем прошлом (в геологическом смысле), когда Черноморский бассейн представлялся еще бассейном пресноводным; современная же слабо развитая фауна, погибая, дает непрерывно новый материал белкового вещества, которое, разлагаясь, способно восстанавливать сернокислые соли и обусловливать этим выделение сероводорода.

Мысль о происхождении сероводорода в Черном море из белковых тел является, по моему мнению, мало обоснованной: во-первых, слишком бедной фауны Черного моря недостаточно, чтобы вызвать то необычайное

развитие сероводорода, которое на самом деле существует в водах Черного моря, а, во-вторых, прогрессы гниения и тления органического вещества, в воде находящегося, по самой сущности своей могут происходить только при свободном доступе воздуха и в главной массе своей совершаются, следовательно, у поверхности вод морей и океанов; нужны особые благоприятные условия, чтобы задержать на долгое время какой-либо животный остаток в грунте моря или озера; существования этих особых условий в Черноморском бассейне не замечается.

Имея в виду, что процессы брожения, а следовательно и гниения, совершаются только в присутствии микроорганизмов и обусловливаются жизнедеятельностью последних, являлось весьма интересным поставить вопрос: не находится ли образование сероводорода в связи с жизнедеятельностью особых микроорганизмов, приспособленных к жизни в бескислородной или слабо насыщенной кислородом морской среде. Углеродистой пищей для таких микроорганизмов могли бы служить клетчатка водорослей и белковые тела умирающих организмов, а для процессов дыхания химически связанный (напряженный) кислород гипса и вообще сернокислых и серноватистокислых солей. Таким образом, нахождение сероводорода могло быть поставлено в зависимость от существования в грунте и в воде Черноморского бассейна особо организованного фермента. Такая зависимость являлась тем более вероятной, что в последнее время, благодаря работам некоторых ученых, стала ясной связь между жизнедеятельностью микроорганизмов и определенным течением химических реакций.

Образцы морского грунта были взяты мной на канонерской лодке «Запорожец» в пяти различных пунктах [3] Черного моря со следующих глубин, выраженных в морских саженях: 1 207, 870, 389, 40 и 16. Характер грунта: серо-зеленый с переходами в бурый оттенок; из глубины в 389 саж. был доставлен ил темно-бурого цвета с сильным запахом сероводорода. Образцы грунта, немедленно по появлении трубки томсоновского лота на поверхности воды, переносились в стерилизованный эксикатор, откуда и брались пробы для посевов на различных питательных средах, которыми я запасся благодаря любезности и содействию бывшего заведующего одесской бактериологической станцией доктора Я. Ю. Бардаха. Взяты были также все приспособления для того, чтобы посевы культур можно было вести как при обыкновенных условиях, т. е. при доступе воздуха, так и в бескислородной среде.

Собранный мной в августе 1891 г. материал был привезен в Одессу, и здесь на Бактериологической станции и в химической лаборатории университета с доктором Брусиловским мы приступили к исследованию. В работе своей «К вопросу о роли микроорганизмов в образовании лечебной грязи одесских лиманов» Брусиловский описал микроорганизм, обусловливающий течение восстановительных процессов в лиманной грязи и ли-

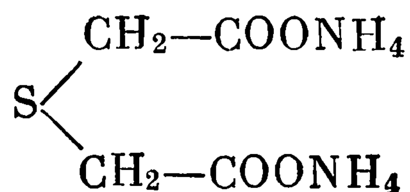
манной рапе. На существенно важную роль вообще микроорганизмов в деле образования лиманной грязи впервые еще в 1886 г. было обращено внимание проф. А. Вериго [4], который, несомненно, установил, что в жизнедеятельности микроорганизмов следует искать условий, вызывающих образование коллоидальных гидратов, среди которых присутствие гидрата сернистого железа сообщает лиманной (лечебной) грязи характерный черный цвет. Способность некоторых определенных видов лиманных микробов вызывать восстановительные процессы в окислившейся на воздухе лиманной грязи, хотя и была доказана Брусиловским, но оставалась еще неразъясненной сущность восстановительных химических реакций, совершающихся в грязи, т. е. способны ли микроорганизмы непосредственно отнимать химически связанный кислород в сернокислых солях железа или же образование коллоидального гидрата сернистого железа происходит под влиянием сероводорода, являющегося, быть может, первым и более непосредственным продуктом жизненной деятельности бактерий. Ввиду этого исследование микроорганизмов, населяющих грязь и рапу одесских лиманов, а также микроорганизмов, живущих в воде и иле Черного моря, относительно способности их при известных условиях выделять сероводород, представляло большой интерес, а параллельное изучение их биохимических свойств являлось желательным, тем более что одесские лиманы представляют разъединенные некоторое время назад пересыпями морские заливы. Таким образом, предстояло прежде всего исследовать морской ил на содержание в нем бактерий, выделить их в чистом виде и изучить их морфологические свойства в связи главным образом с изучением биохимических свойств как бактерий Черного моря, так и одесских лиманов.

Первые же предварительные опыты с пробами морского ила, взятого из больших глубин и посеянного на обыкновенных питательных средах в анаэробных условиях, в атмосфере азота, показали, что все образцы (ила) грунта заключают в себе микроорганизмы, выделяющие сероводород в значительной степени. Далее нетрудно было убедиться, что культуры, выросшие на различных питательных средах, представляли смесь многих видов микроорганизмов, обладавших способностью выделять H_2S с большей или меньшей интенсивностью. Среди этих микробов один является наиболее характерным, как способностью своей в подходящих условиях выделять H_2S, так и характером темнокофейного пигмента, постепенно превращающегося в черный, всегда образующегося при культивировании микроба на агар-агаре при доступе воздуха. Характерной особенностью этого микроба, который представляет собой подвижные, несколько удлиненные палочки, является способность его жить в условиях анаэробных, при которых и деятельность микроорганизма в сторону выделения сероводорода является более усиленной.

Таким образом, микроб этот должен быть отнесен к той группе анаэробных микроорганизмов, которые, живя в бескислородной среде, в то

же время не теряют способности жить и при доступе свободного кислорода воздуха, т. е. относится к разряду факультативных аэробов. Микроб этот мы предлагаем назвать *Bacterium hydrosulfureum Ponticum*, название, которое может быть сохранено для многих видов микроорганизмов, населяющих воды Черноморского бассейна и способных выделять H_2S.

Дальнейшие исследования показали, что выделение H_2S нашим микробом происходит не только в культурах на белковых средах, но и на искусственно приготовленных питательных средах, не содержащих «органической серы», но заключающих серу в виде сульфатов (гипс), сернистокислых и особенно серноватистокислых солей. Искусственно приготовленная питательная среда, состоящая из 1%-ного раствора виннокислого аммония, от 1 до 2% виноградного сахара, от 0,5 до 0,33% серноватистокислого натрия, 0,1% фосфорнокислого калия и следов хлористого кальция, по внесении в нее разводки выделенной нами бактерии, на 2-й или на 3-й день показывает уже обильное выделение H_2S. Развитие H_2S под влиянием жизнедеятельности указанной бактерии происходит и в том случае, если виннокислый аммоний заменить тиодигликолевым аммонием и серноватистокислого натрия вовсе не прибавлять.



Таким образом, в присутствии больших количеств белковых тел для своей жизнедеятельности и способности выделять H_2S микроорганизмы Черного моря не нуждаются и могут развивать H_2S даже при полном отсутствии белкового вещества и, действительно, живут в естественных условиях, созданных как физическими, так и химическими свойствами вод Черного моря, а также особенностями и характером грунта Черноморского бассейна. Микробы эти в подходящих условиях [5] (средняя температура, начиная с глубин в 200 *м* и далее ко дну остается почти постоянной — около 9°; количество сернокислых солей в Черном море почти в 2,5 раза меньше, нежели в Средиземном и океанах) приспособились к жизни в морской воде, питаясь главным образом за счет клетчатки растительных организмов, и дыша за счет кислорода серусодержащих солей. Итак, в Черном море, под влиянием жизнедеятельности особых организмов (фермента), наблюдаются химические процессы восстановления солей, содержащих серу и кислород; такие же процессы совершаются и в лиманах города Одессы и идут, как показали наши опыты, под влиянием микроба, описанного Брусиловским, еще с большей интенсивностью, чем в Черном море. Во всех указанных выше условиях лиманный микроб (*Vibrio hydrosulfurens*) обладал способностью своей жизнедеятельностью вызывать развитие сероводорода. Наряду с элементами сероводорода в разводках куль-

тур как лиманного, так и морского микроба всегда легко доказать присутствие аммиака (аминные основания?); если питательная среда была совершенно нейтральной, то по мере развития в ней микроба становится сильно щелочной. Даже слабокислой среды изученные нами микробы совершенно не переносят. Таким образом, главными и наиболее характерными продуктами жизнедеятельности указанных выше микроорганизмов являются сероводород и аммиак, а этим даны условия и для чисто химических процессов восстановления и для образования коллоидальных гидратов в щелочной среде.

Всякое изменение вещества, совершающееся под влиянием определенного фермента, относится к явлениям, носящим общее название брожения, следовательно, как Черное море, так и одесские лиманы находятся в современную нам эпоху в стадии сероводородного брожения, которое в отдаленное от нас время было незначительно, теперь же достигло средней интенсивности, а в будущем, как можно думать, процессы сероводородного брожения в Черном море под влиянием более благоприятных условий значительно усилятся, что и отразится еще больше, чем теперь, на уменьшении фауны в своеобразном характере небогатой флоры Черного моря.

ЛИТЕРАТУРА

1. Предварительный отчет Имп. Географ. об-ва об участии в глубоководной экспедиции, 1890 г.
2. Предварительный отчет о химических исследованиях Черного и Азовского морей летом 1891 г. Записки Новоросс. об-ва естествоиспытателей, 16, в. 11, 149.
3. Более подробная статья об этом исследовании печатается в настоящее время в Записках Новоросс. об-ва естествоиспытателей.
4. См. отчеты Одесского бальнеологического об-ва.
5. См. Предварительный отчет о черноморской экспедиции И. Шпиндлера. СПб., 1890.

НАУЧНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РАБОТ ПАСТЕРА [150]

Уч. зап. Московского университета,
Отдел естественно-исторический, вып. 13, 1—27, 1897

Со времени Лавуазье химия пережила несколько главнейших моментов в своем развитии; исследование каждого из них представляет глубокий интерес. На одном из таких моментов, выразителем которого был Пастер, я позволю себе сегодня остановиться.

Среди всех искусств — искусство наблюдать есть самое трудное: тут важно не только всестороннее знание, но необходима и широкая опытность, так как при наблюдении какого-нибудь явления недостаточно только видеть его, надо расчленить явление и познать, в каком отношении части находятся к целому.

Среди немногих современников дар искусства в наблюдении был так сильно развит, как у Пастера. Знаменитому французскому естествоиспытателю недавно минуло 70 лет; первые замечательные работы его были исключительно химического характера, они-то и дали впоследствии определенное миросозерцание Пастеру, приведшее его к столь плодотворным исследованиям в области биологии.

Идеи и работы Пастера представляют глубокий научный интерес как по самой сущности своей, так и по последовательности их развития. Вот почему я и считал бы уместным в мою первую лекцию в Московском университете, этой старейшей Alma Mater русской молодежи, пред лицом глубокоуважаемых товарищей и вашим, господа студенты, возобновить в памяти значение научной деятельности человека, оказавшего громадное влияние на развитие не только смежных областей в химии и биологии, но неотразимое влияние которого сказывается и в современном прогрессе химических теорий, заставляющих все настойчивее и настойчивее переносить наши представления о химических молекулах в пространство, придавая им геометрическое построение. Этот значительный шаг вперед позволяет глубже взглянуть во взаимные отношения изомерных веществ и стереохимии; последней придется занять видное место в ближайшем будущем нашей науки как естественному развитию недостаточного уже теперь структурного учения.

Жизнь и деятельность Пастера полна глубокого интереса. В 1843 г. мы видим Пастера учеником Нормальной школы (Ecole normale). Здесь под влиянием лекций знаменитого Дюма и Балара склонность Пастера к химии превращается в страсть, а любознательность его удовлетворяется как лекциями, так и практическими занятиями. Время пребывания Пастера в Нормальной школе совпадает с тем моментом в истории химии, когда

Дюма развил свою теорию замещения в теорию типов, сущность которой состояла в том, что общий характер химического соединения зависит главным образом от расположения атомов в молекуле, а менее от природы их, т. е. от сохранения соединением основного его типа.

Кроме химика Дюма, влияние идей которого сильно отразилось на Пастере, среди профессоров Нормальной школы встречаем Делафосса, ученика знаменитого кристаллографа Гаюи. Излагая идеи Гаюи о постоянстве кристаллических форм для каждого определенного тела, о том, что только одно состояние равновесия молекул мыслимо для каждого тела в его кристаллической форме, Делафосс сильно увлекает этими воззрениями Пастера, который начинает заниматься изучением кристаллов и определением их форм.

С тех пор молекулярное строение тел особенно увлекает Пастера, а изучение вопросов о диморфизме представляло широкое поле для подобных исследований. Под диморфизмом разумеют ту особенность, по которой некоторые соединения, имея один и тот же химический состав, обладают способностью кристаллизоваться в двух отличных и несовместимых между собою формах. Одним из примеров диморфизма может служить углекислая известь в двух ее кристаллических видоизменениях: исландском шпате и аррагоните. Гаюи первый определил несовместимость кристаллических форм углекислой извести и аррагонита и должен был, таким образом, сам согласиться, что вещества одного и того же состава могут иметь различные кристаллические формы, но Гаюи казалось невероятным, чтобы вещество одного и того же химического состава и с одним и тем же молекулярным расположением элементарных атомов кристаллизовалось бы в двух формах, а поэтому в явлениях диморфизма он принимает различное расположение элементарных атомов в молекулах, группирующихся для построения кристалла и, таким образом, представления о явлениях диморфизма, с точки зрения Гаюи, должны были совпадать с позднее выработанными теоретическими взглядами о причинах химической изомерии.

В первой своей работе, появившейся в 1848 г. и посвященной изучению явлений диморфизма, Пастер обращает внимание на то, что со взглядами Гаюи нельзя согласиться, так как вещества диморфные не представляют такого глубокого различия в химических свойствах, как это замечается у тел изомерных; что химическая изомерия вызывается причинами более глубокими, лежащими в тех бесконечно малых неделимых, которые носят название химических молекул,— диморфизм же обусловливается причинами, менее резко изменяющими свойства вещества, причинами, зависящими исключительно от неодинакового, но близкого расположения кристаллографических элементов.

Несовместимые формы какого-либо диморфного вещества обыкновенно близки одна к другой, т. е. кристаллографические оси их мало при этом

изменяются, хотя и вызывают два состояния устойчивого равновесия в данном диморфном веществе, из которых одно более стойкое, чем другое; и, действительно, во многих случаях наблюдаются весьма легкие переходы одной формы в другую (сера, двуиодистая ртуть и др.). Таким орбазом, явления диморфизма обусловливаются способностью химических молекул, в то время как сами они остаются нисколько не измененными, вступать в те или иные перегруппировки, которые не настолько глубоки, чтобы изменить химические свойства данного тела, но и не остаются без влияния на изменение физических свойств кристалла (преломляемость, уд. вес, растворимость).

Менее стойкие формы диморфного вещества всегда представляют незначительные уклонения от предельных форм кристалла, т. е. от тех форм, оси которых совпадают с их параметрами; так что, если какое-нибудь тело кристаллизуется в предельной форме, то можно предсказать, что при некоторых условиях кристаллизации оно способно будет дать незначительные уклонения, могущие вызвать явления диморфизма.

Пастер первый, например, наблюдает при кристаллизации серы из ее растворов выпадение более стойких ромбических и менее стойких моносимметрических кристаллов.

Основной закон кристаллизации, по которому каждому телу свойственна только одна кристаллическая форма, казалось, стоит в прямом противоречии с явлениями полиморфизма. Но на целом ряде хорошо исследованных диморфных форм, как простых, так и сложных тел, Пастер убеждается, что нестойкие формы всегда образуются в условиях, при которых обычное (законное) направление молекулярных сил отклонено, но предоставленные сами себе, а также под влиянием слабых деятелей физических или даже чисто механических формы эти легко переходят в те видоизменения, которые соответствуют более устойчивому равновесию молекулярных сил кристалла.

Таким образом, произведя целый ряд новых измерений, а также пользуясь данными Митчерлиха, Деклуазо и др., Пастер приходит к выводу, что диморфизм по крайней мере для тех многочисленных веществ, которые были им исследованы, представляет только кажущуюся аномалию законов кристаллизации и что различные формы какого-либо диморфного тела отличаются только иным расположением плоскостей симметрии, тогда как основная форма кристалла остается одной и той же или мало измененной.

Из этой работы Пастера следует, что явления полиморфизма, как случайные, не исключают основного закона Гаюи о неизменности кристаллических форм; основная форма единственно является наиболее устойчивой и характерной для данного тела. Различные условия в природе могут изменить несколько основную форму, а вместе с ней и физические свойства тела, но это суть изменения временные, не существенные.

Уже на школьной скамье в Нормальной школе Пастер был достаточно опытным химиком, а из только что изложенной работы его видим, что он и прекрасный кристаллограф. Следующая работа Пастера, появившаяся в период 1848—1850 гг., в которой Пастер является во всеоружии знаний химии, физики и кристаллографии, представляет в теоретическом отношении самую выдающуюся из всех его работ, так как эта работа была единственная в своем роде, долгое время не была оценена и оказала, не сомневаюсь в этом, громадное влияние на Пастера; заложенные в ней идеи направляли и даже руководили им в его дальнейшей, столь богатой драгоценными открытиями научной деятельности.

Производя кристаллографические исследования и занимаясь вопросами молекулярной химии и молекулярного строения тел, Пастер не мог не натолкнуться на один мемуар известного немецкого кристаллографа и химика Митчерлиха, сообщенный Био Французской академии еще в 1844 г. Мемуар этот касался исследования форм и физических свойств кристаллов двойной соли натрия и аммония виннокаменной и виноградной кислот. Из работы Митчерлиха явствовало, что соли натрия и аммония виннокаменной и виноградной кислот имеют один и тот же химический состав, одну и ту же кристаллическую форму, тот же удельный вес, ту же двойную преломляемость, следовательно, и одинаковые углы оптических осей, но водные растворы этих кислот, имея также одинаковую преломляемость, неодинаково относятся к поляризованному лучу; раствор виннокаменной соли отклоняет плоскость поляризации вправо, тогда как соли виноградной кислоты не реагируют на поляризованный луч.

На основании целого ряда тождественных признаков для этих двух солей, Митчерлих, не придавая большого значения их отношению к поляризованному лучу, приходит к заключению, что химическая природа и число атомов, их расположение и расстояние одинаковы у обеих сравниваемых солей. С таким заключением Митчерлиха Пастер не мог согласиться, ему казалось противным законам природы, чтобы два вполне тождественные по своему составу и кристаллической форме вещества так неодинаково относились к поляризованному лучу; этот последний признак, который в глазах Митчерлиха казался не существенным, приобретает важное значение в умозрениях Пастера, и он строит гипотезу, что исследованные Митчерлихом соли не тождественны, а изомерны, что при всем сходстве их, они должны иметь резкое отличие, которое ускользнуло от внимания Митчерлиха, отличие, выражающееся не только уклонением в кристаллических формах этих соединений, но и более глубоко лежащее в природе самих молекул виноградной и виннокаменной кислот.

С такой предвзятой, но имеющей свои теоретические основания идеей Пастер приступает к тщательному изучению форм кристаллов виннокаменной кислоты и ее солей, и замечает, что эти кристаллы не имеют плоскостей симметрии, что в них наблюдается винтообразное распределение

кристаллообразующих элементов, т. е. они асимметричны; асимметричность обусловливается существованием особых гемиэдрических плоскостей, действительно ускользнувших от внимания Митчерлиха и Де ла Провосте, измерявших раньше эти кристаллы. Пастер заметил, что кристаллы виннокаменной кислоты и ее солей, положенные перед зеркалом, дают изображения, не совмещающиеся с реальным предметом. Подобное отношение свойственно всем телам природы, не имеющим плоскости симметрии; так, например, правая рука, положенная перед зеркалом, дает изображение левой руки; правая рука не совмещается с левой рукой, подобно тому, как правая перчатка не может быть надета на левую руку. Итак, виннокаменная кислота и все формы ее солей представляют тела, асимметрические.

Что касается виноградной кислоты, то она и некоторые формы ее солей оказались, по исследованию Пастера, телами вполне симметрическими, т. е. изображения кристаллов этих солей в зеркале совмещались с реальным предметом. Симметричность кристаллосложения виноградной кислоты и асимметричность форм виннокаменной кислоты производят глубокое впечатление на Пастера: зависимость между оптическими свойствами виннокаменной кислоты и ее асимметрическим кристаллосложением найдена.

Пастер, однако, не останавливается на этом, он снова повторяет исследование двойной соли натрия и аммония виноградной кислоты, так как именно эта соль служила предметом вышеупомянутого мемуара Митчерлиха, в котором последний указывал на ее оптическую индифферентность.

Ожидая при исследовании солей натрия и аммония виноградной кислоты появления симметрических форм, Пастер был крайне поражен общей асимметрией кристаллов, но не все кристаллы обладали тождественной асимметрией; Пастер видит здесь кристаллы двух родов, отличающиеся присутствием гемиэдрических площадок, направленных в противоположные стороны при одинаковой установке кристалла и обусловливающих несовместимость этих форм.

Отделяя кристаллы с правой и левой асимметрией, Пастер убедился, что водные растворы их оптически деятельны и что одни кристаллы настолько вращают плоскость поляризации вправо, насколько другие — влево. Таким образом, недеятельную виноградную кислоту Пастер разделяет на два кристаллических индивидуума с прямо противоположной оптической деятельностью и противоположной асимметрией, из которых правовращающий как по своей кристаллической форме, так и по роду асимметрии оказался вполне тождественным с обыкновенной виннокаменной кислотой. Эквивалентные же количества кристаллов правой и левой кислот дают водные растворы вполне недеятельные, при сгущении которых выпадают уже симметрические кристаллы виноградной кислоты; этот опыт, несомненно, доказывает, что молекула виноградной кислоты сложна и

представляет комбинацию двух молекул виннокаменных кислот с прямо противоположной оптической деятельностью, комбинацию, представляющую симметрическое сложение в так называемом асимметрическом двойнике. Разъяснение взаимных отношений виннокаменных кислот составляет одно из замечательных и важных открытий Пастера; ему наука обязана введением методов исследования оптически деятельных соединений. Эти методы только в самое последнее время были в должной мере оценены.

Результаты пастеровского открытия положительно изумили Академию, среди членов которой мы видим таких представителей науки, как Араго, Дюма, Реньо, Био и Балар.

Чтобы убедиться в справедливости сделанного Пастером открытия, Академия назначает комиссию, в состав которой вошли Дюма, Реньо, Балар и Био (как докладчик). По поручению комиссии, Био призывает к себе Пастера, дает ему виноградную кислоту, которую он сам предварительно исследует и убеждается в ее оптической недеятельности, и просит приготовить в его присутствии двойную соль натрия и аммония. Пастер делает все это и оставляет раствор кристаллизоваться. Дней через десять, когда выпало уже достаточное количество кристаллов, Био снова приглашает Пастера в свою лабораторию и предлагает ему извлечь кристаллы с правой и левой асимметрией; «правые», говорит он, вы кладите вправо от меня, а «левые» — влево. Когда Пастер исследовал и выбрал кристаллы, Био снова спросил его, вполне ли он уверен, что одни кристаллы будут отклонять плоскость поляризации вправо, а другие влево, и, получив утвердительный ответ Пастера, Био сам стал исследовать растворы этих кристаллов и сейчас же заметил сильное отклонение плоскости поляризации одними кристаллами направо, другими на такой же угол налево. Старик Био до того был взволнован этим открытием, что взял за руку Пастера и сказал: «Мое дорогое дитя, всю жизнь я до такой степени любил науку, что это открытие заставляет усиленно биться мое сердце».

Комиссия, избранная Академией, подтвердила до малейших подробностей все наблюдения, сделанные Пастером, и препараты его кислот были доставлены для демонстрации в Академию.

По поводу этого открытия Митчерлих лично знакомится с Пастером, и Био, представляя ему Пастера, сказал последнему: «Вы можете гордиться тем, что вам удалось сделать великое открытие, найдя то, что ускользнуло от внимания такого человека, как Митчерлих». И действительно, там, где Митчерлих видел полнейшее однообразие и тождество кристаллических форм, гений Пастера заметил незначительную, но существеннейшую разницу, обратить внимание на которую, по мнению Митчерлиха, возможно было только руководствуясь какой-нибудь предвзятой мыслью.

Митчерлих прав: предвзятая идея руководила Пастером и заключалась в том, что диссимметрия во внутреннем расположении молекул какого-либо химического соединения должна непременно выразиться и в на-

ружных свойствах этого тела. С этого времени стало ясным и несомненным, что кристалл, а главное его форма и отношение растворов его к поляризованному лучу, являются важными моментами в суждении о внутреннем строении материи.

Итак, мы видим, что когда предвзятая идея руководит человеком высокого ума, ума, доходящего до гения, то она ведет к высшей степени важным открытиям.

Продолжая интересоваться свойствами виннокаменной и виноградной кислот, Пастер как бы чувствует, что здесь ему предстоит сделать еще одно замечательное открытие. Известковая соль правовращающей виннокаменной кислоты, образующейся во время брожения виноградного сусла, обладает способностью в известных условиях также бродить.

Пастера интересует вопрос, как будет относиться к брожению оптически недеятельная виноградная кислота, представляющая комбинацию двух изомеров с прямо противоположной оптической деятельностью. Для этого он взял аммиачную соль виноградной кислоты, прибавил незначительное количество белковых тел и оставил при доступе воздуха в теплом месте. Раствор быстро мутился, оставляя осадок маленького бродильного организма, и в то же время приобретал способность отклонять плоскость поляризации влево. Таким образом Пастер устанавливаст связь между актом брожения и тем изменением, совершающимся в растворе, которое вызывает определенную оптическую деятельность его. Второй свой опыт Пастер производит, не вводя в раствор соли виноградной кислоты белковых тел, и первый констатирует, что некоторые виды растительной плесени (*Penicillium glaucum*, например) могут жить и размножаться на среде, состоящей исключительно из минеральных солей и аммиачной соли органической кислоты. Через некоторое время культура *Penicillium'а* оказалась сильно отклоняющей плоскость поляризации влево; из культуры этой были выделены асимметрические кристаллы левой виннокаменной кислоты. Таким образом, было ясно, что правая виннокаменная кислота идет на питание микроорганизма, тогда как левая оказывается менее или вовсе непригодной для поддержания и развития жизненных сил организма. Соотношение между определенно выраженной асимметрией химического соединения и жизнедеятельностью микроорганизма было найдено, и с этого времени Пастер открыл удивительную нить, связующую так близко научные области химии, кристаллографии, физики и биологии. Эти открытия еще более убеждают Пастера, что руководившая им до сих пор предвзятая идея о молекулярной диссимметрии и асимметрических силах, действительно, должна играть громадную роль и иметь реальное выражение во многих явлениях жизни нашей планеты.

Все мироздание, говорит Пастер, продукт «космической диссимметрии». Солнечная система с ее движением может быть уподоблена химической частице (со всем запасом ее живой силы), построенной по асиммет-

рическому плану; так называемые амперовы токи земли, солнечный луч в момент своего действия на зеленую поверхность листа суть также проявления сил асимметрических. Совместное влияние сил асимметрических, так широко распространенных в природе, является главным и существенным деятелем в созидании тех сложных органических веществ, которые столь необходимы для существования каждой организованной материи; являясь продуктом асимметрических сил природы, эти органические вещества должны быть и построены по асимметрическому плану, и этим объясняется преобладание асимметрических соединений в составе организмов. «Когда солнечный луч,— говорит Пастер,— падает на зеленый лист растения, и углерод угольной кислоты, водород воды, азот аммиака и кислород той же воды вступают в химические соединения, обусловливающие рост растения, то образуются вещества асимметрические». Действие асимметрических сил природы сказывается, по Пастеру, и в форме тела низших (среди которых многие построены по асимметрическому плану) и высших организмов; так тело человека построено из двух равных асимметрических несовместных между собою половин, комбинацией которых и обусловливается тот (идеальный) тип симметрии высших животных, который можно было бы сравнить с асимметрическим двойником какого-нибудь химического индивидуума (виноградная кислота, оптически недеятельные молочная кислота, маннит, глюкоза).

Не только углеводы, но и белки, являющиеся главным источником питания для многих организмов, построены по асимметрическому плану, в этом убеждает нас оптическая деятельность этих соединений. Оптическая деятельность, не находящаяся в зависимости от кристаллической формы, наблюдается только у углеродистых соединений и представляет свойство вполне конституционного характера; поэтому вращение плоскости поляризации есть чувствительнейшая реакция на асимметричность молекулы, если она не представляет асимметричного двойника,— в последнем случае необходимо прибегать к «реакции микробов» как низших организмов, обладающих, вероятно, также и асимметрическим планом строения и асимметрическими силами.

Между реакцией какого-нибудь микроба на асимметрическую молекулу и реакцией на ту же молекулу поляризованного луча существует аналогия, хотя и отдаленная; поляризованный луч есть упрощенный световой луч, колебания которого сведены к одной плоскости; микроб представляет упрощенный в своей организации и жизненных проявлениях индивидуум, максимальная жизненная энергия которого совершается, быть может, только в известном определенном направлении, а этим, можно думать, объясняется то предпочтение, которое микроорганизм отдает, питаясь правой или левой половиной асимметрического двойника. Микроорганизмы, тело которых состоит из асимметрических веществ, должны не одинаково относиться к пищевому средству, которое также асимметрично.

Связь между морфологическими и физиологическими признаками микроорганизма и его действием на оптически деятельное соединение, несомненно, существует, химическая молекула и организованная монада, очевидно, могут вступать во взаимодействие друг с другом, причем результат такого взаимодействия зависит как от химической природы вещества, так и от природы самого микроорганизма.

До Пастера и даже долго после классических работ его думали иначе; Пастер первый обращает внимание, что условия равновесия органической материи на земле поддерживаются жизнедеятельностью микроорганизмов, этих почти бесконечно малых существ, значение которых должно быть бесконечно велико.

Давно уже приписывали важное значение явлениям брожения и гниения и смотрели на них как на процессы чисто химического характера, как на совокупность реакции окисления и восстановления, совершающихся под влиянием каких-то ферментов — азотистых, протеиноподобных веществ, изменяющихся особенным образом при соприкосновении с воздухом. Эти-то вещества в момент соединения с кислородом становятся особенно деятельными, передают свои движения бродящему веществу, отчего последнее и распадается на более простые составные части, т. е. бродит.

В этом заключалась либиховская теория всех ферментативных процессов. Не потому, учил Либих, действуют пивные дрожжи, что они организованы, а потому что они были в соприкосновении с воздухом, и на сахар производит действие мертвая часть дрожжей, которая уже отжила и находится по пути к разложению.

Благодаря громадному авторитету Либиха и той горячности, с которой он отстаивал свою теорию, зависимость между брожением и жизнедеятельностью микроорганизмов совершенно отрицалась в науке. Тот же факт, что при некоторых брожениях всегдашними спутниками были какие-то организованные существа, считался несущественным для акта брожения признаком, который скорее мог мешать правильному брожению, чем содействовать ему. Совершенно иначе взглянул, как мы видели, на этот вопрос Пастер, и, процессы брожения, которые так же стары, как и мир (а причины, их возбуждающие, быть может, суть и причины возникновения жизни на земле), пройдя через горнило его гениального ума и строго обставленных экспериментов, получили ту степень освещения, которая долго еще будет служить путеводной звездой в научных стремлениях следующих поколений. Пастер не только основал современную бактериологию, но и сделал в ней самое важное, почти все. Тридцати двух лет, без специальной подготовки в науках биологических, но с основательным знакомством с физикой, химией и кристаллографией, воодушевляемый философским миросозерцанием и возбуждаемый собственными исследованиями, Пастер приступает к изучению процессов брожения.

О возможности соотношения между жизнью дрожжей и способностью

их сделаться ферментом существовали в науке уже некоторые указания: так, французский физик Каньяр-Латур, а в Германии известный ботаник Шван наблюдали размножение дрожжей путем почкования и делали предположение, что размножение клеточных элементов пивных дрожжей находится в зависимости с брожением сахара, но это не считалось существенным моментом, так как при другого рода брожениях не удавалось заметить присутствия организованных ферментов. Явления брожения и гниения не могли не интересовать особенно физиологов, и еще в 1843 г. появилась работа Гельмгольца, впоследствии гениального германского физика,— «О сущности гниения и брожения», в которой целым рядом прекрасно поставленных опытов доказывается, что брожение виноградного сока, мочи диабетиков, а также гниение белковых тел происходит от соприкосновения этих веществ с микроскопическими существами, носящимися в воздухе, которые, развиваясь в гниющем мясе, представляются под микроскопом, как говорит Гельмгольц, в виде маленьких палочкообразных животных, совершающих вращательные вокруг продольной оси и поступательные движения. Гельмгольц, впрочем, допускал возможность гниения белковых тел и под влиянием неорганизованных ферментов.

Таким образом, нельзя сказать, что до Пастера в области явлений брожения ничего не было сделано; отдельные весьма ценные наблюдения уже существовали.

Молочное брожение было первым, на которое Пастер обратил внимание, которое он разъяснил и которым начинаетя целая серия его работ в области брожения и гниения. В мемуаре, представленном в Академию наук в 1857 г., Пастер доказывает, что молочное брожение сопровождается всегда появлением каких-то организованных клеток, состоящих из маленьких члеников, не превышающих 0,001 *мм*. Желая убедиться, что эти клетки являются действительно возбудителями молочного брожения и в то же время размножаются в бродящей жидкости, Пастер приготовил водный настой пивных дрожжей, прибавил сахару и мелу (последний для нейтрализации образующейся молочной кислоты) и внес в эту питательную среду незначительное количество вышеуказанных клеток. На другой же день уже заметно было сильное брожение, жидкость помутилась, образовалась молочнокислая известь, а клетки фермента заметно размножались. Связь молочного брожения с жизнедеятельностью особого фермента для Пастера сделалась очевидной. Чтоб исключить всякую возможность влияния на процесс брожения белкового вещества неорганизованных ферментов, в том смысле, как это понимала школа Либиха, Пастер готовит искусственные среды: раствор сахара, к которому прибавляется незначительное количество аммиачных и фосфорнокислых солей. Из такой среды белки, следовательно, были исключены, и тем не менее клетки молочного фермента в такой среде развивались так же хорошо, как и в молоке, и вызывали энергичное брожение. Впоследствии Пастер показал, что зародыши

молочного брожения находятся повсюду: в воздухе, на различных продуктах и в пыли.

Применяя ту же искусственную среду, Пастер доказывает далее, что и спиртовое брожение происходит также без участия каких-либо белковых тел, а исключительно вызывается жизнедеятельностью клеток пивных дрожжей. И после этих опытов Пастера Либих не перестает утверждать, что не живые клетки дрожжей вызывают брожение, а те, которые уже отжили и находятся в стадии разложения; эти-то отжившие клетки, разрушаясь, и вызывают брожение сахара. Знаменитому германскому химику, слишком уверенному в своем авторитете, трудно было согласиться с новыми идеями и результатом работ французского ученого, тем более что Пастером скоро было изучено брожение под влиянием фермента, жизненная энергия которого проявляется только при отсутствии свободного кислорода. Вспомним, что Либих явления брожения всегда ставил в зависимость от соприкосновения неорганизованного бродящего начала с кислородом воздуха. Во Франции взгляды Либиха разделял химик Бертело, не оценивший вначале работ Пастера и не обративший внимания на существенно важную роль микроорганизмов в процессах брожения.

Пастер показывает, что и масляное брожение сахара совершается под влиянием маленьких подвижных организмов (вибрионов), имеющих вид цилиндрических палочек, соединенных иногда в короткие цепи. Масляное брожение, вызываемое этими вибрионами, совершается только при полном отсутствии кислорода; если такую культуру выставить на воздух или пропустить в нее струю кислорода, то масляное брожение моментально прекращается, а вибрионы падают на дно сосуда и погибают.

Таким образом, Пастер первый открыл организм, живущий без воздуха и действующий подобно ферментам. Следовательно, в ферментативных процессах кислород воздуха не играет важной роли. Сделав такой вывод, Пастер обращает внимание на условия брожения виноградного сока и пивного сусла. При технической переработке этих продуктов их заставляют бродить в глубоких чанах, бочках или сосудах; фермент, развиваясь на поверхности жидкости, падает на дно и вызывает брожение, угольная кислота насыщает бродящую жидкость, покрывает поверхность ее тяжелым слоем газа и защищает этим бродящую массу от соприкосновения с воздухом. Так как, несмотря на недостаток кислорода, брожение нисколько не прекращается, Пастер приходит к заключению, что и при спиртовом брожении фермент, вероятно, не нуждается в свободном кислороде. Помещая виноградное или пивное сусло в плоских сосудах с большой поверхностью, Пастер ставит фермент в условия постоянного соприкосновения с атмосферным воздухом и наблюдает, что кислород воздуха сильно повышает жизненную энергию дрожжевого грибка, грибок быстро размножается и процесс брожения, по-видимому, совершается интенсивнее.

Количественное определение отношения между весом разложившегося сахара и весом образовавшихся дрожжей при обоих видах брожения показало: в отсутствие кислорода одна часть образовавшегося фермента соответствовала 100—150 ч. перебродившего сахара, при доступе же воздуха на 1 ч. фермента приходилось всего 5—6 ч. разложившегося сахара за один и тот же промежуток времени.

Таким образом, при условиях вегетативной жизни грибок перестает быть ферментом, по крайней мере, деятельность его в этом направлении сильно понижается, и, наоборот, при замедлении вегетативной жизни, в отсутствие кислорода, дрожжевой грибок действует главным образом как фермент. В этом отношении между аэробным дрожжевым грибком и анаэробным вибрионом масляного брожения не существует резкой разницы. На основании этих данных Пастер приходит к заключению, что *брожение есть следствие жизни в отсутствие воздуха.*

Далее Пастер доказывает, что и брожение или гниение белковых тел тоже совершается только под влиянием маленьких организмов, анаэробных вибрионов, весьма сходных с ферментом масляного брожения.

Из опытов Пастера становится ясным, что каждое брожение тесно связано с жизнью и размножением определенного организма и может служить мерилом работы, совершаемой микроорганизмом в условиях его анаэробной жизни.

При алкогольном, молочном, масляном брожениях из одного и того же вещества (сахара) жизнедеятельностью различных ферментов образуются и различные продукты; так, дрожжи вызывают превращение сахара в алкоголь и угольную кислоту, и в этом заключается главное направление реакции микроорганизма на сахар; второстепенными продуктами брожения являются в незначительных количествах: глицерин, янтарная кислота, целлюлоза, жировое вещество и высшие алкоголи (амиловый); но эти вещества не нарушают главного течения реакции в сторону разложения сахара на алкоголь и угольную кислоту. При молочном брожении сахар распадается по преимуществу на молочную кислоту и отчасти только на угольную кислоту, тогда как при брожении, вызываемом маслянокислым ферментом, тот же сахар разлагается на масляную кислоту, угольную и свободный водород. Каждому отдельному ферменту свойственно, таким образом, определенно действовать на одни и те же химические соединения; между ферментом как живым существом и молекулой химического соединения существуют более близкие соотношения, обусловливающие их взаимное действие друг на друга. Фермент, обладая известным запасом живой силы, может часть этой силы видоизменить в химическую энергию атомов бродящего вещества, сделать это вещество менее стойким, более напряженным, а вследствие этого и способным отдать часть своего кислорода на нужды дыхания фермента. Лишаясь части своего кислорода, общее состояние равновесия молекулы сахаристого вещества нарушается,

и атомы стремятся расположиться в ту или другую устойчивую форму более простых химических систем, возникновение которых обусловливается способностью фермента отнять то большее, то меньшее количество химически связанного кислорода. Необходимо допустить, что микроорганизмы, вызывающие брожение, обладают химической энергией и усиливают в бродящем материале химическое напряжение, которое превращается в живую силу [151], а в момент образования более простых соединений и в тепло, столь необходимое для дальнейшей жизнедеятельности организма.

Итак, существование процессов брожения обусловливается непосредственным биохимическим взаимодействием между живым ферментом и мертвой материей.

Результатом этого взаимодействия является разложение сложного органического вещества на более простые составные части: CO_2, H_2O, NH_3, CH_4, H_2S и H_2. Углекислота, вода, аммиак, болотный газ, сероводород и водород представляют соединения экзотермические, образовавшиеся с сильным выделением тепла. Разрушающая деятельность микроорганизмов связана, значит, с образованием более простых и более стойких, менее напряженных химических систем; а так как образование этих более простых соединений совершается в присутствии микроорганизмов, во время реакции которых на сложные органические вещества находятся и все условия для питания и размножения этих организмов, то связь между экзотермическим процессом распадения органической материи и жизнедеятельностью микроорганизмов является несомненной: химическая энергия, выделившаяся в виде тепла, составляет, быть может, одно из главных условий существования тех микробов, главная функция которых состоит в разрушении материи.

Но не только к разрушению сложного органического вещества сводится роль деятельности микроорганизмов.

В самое последнее время, благодаря в высшей степени интересным и замечательным работам Виноградского, нам стали известны микробы, функция которых созидающая, синтезирующая по преимуществу. Это микроорганизмы, обусловливающие процессы нитрификации в почве. Живя исключительно на неорганической среде, *нитромонады* усваивают углерод угольной кислоты и окисляют аммиак до азотистой и азотной кислот. Таким образом, нитромонады Виноградского являются как бы переносителями кислорода воздуха и в этом отношении напоминают обыкновенные неорганические переносители кислорода, из которых многие действуют только своим контактом (например, перекиси свинца, марганца, губчатая платина). Итак, продуктами жизнедеятельности нитромонад являются два окисла азота: N_2O_3 и N_2O_5. Сопоставление физиологической роли нитромонад с химическим характером окислов азота представляет, думается мне, глубокий интерес.

Сильно выраженный эндотермический характер окислов азота указы-

вает на повышенное динамическое состояние элементов в этих соединениях. Под влиянием нитромонад образуются, следовательно, вещества, химическая энергия которых значительно увеличена. В этом случае наблюдаем явление, вполне противоположное рассмотренному раньше, явление, когда жизнедеятельность микроорганизма тесно связана с образованием веществ, поглощающих громадный запас энергии; в передаче этой энергии, несомненно, участвует микроорганизм, который должен обладать большим запасом живой силы (жизненной силы) [152], ибо как для того, чтобы разложить углекислоту, так и для того, чтобы синтезировать окислы азота, необходимо затратить громадную работу. При образовании азотистой кислоты поглощается 22 200 ед. тепла: (N_2, O_3) = 22 200, при образовании же углекислоты выделяется 96 960 ед. тепла: (C, O_2) = 96 960. Таким образом, для разложения угольной кислоты, с одной стороны, и синтеза азотистой, с другой,— необходимо затратить громадное количество энергии, которая и передается нитромонадами, так как они являются единственными *возбудителями* реакций, идущих в определенном, только что указанном направлении.

Соотношение между жизнедеятельностью микроорганизмов и динамическим характером образующихся при этом химических соединений представляет, по моему мнению, весьма интересный вопрос и в то же время показывает, что существуют микробы (большинство известных) *энергию воспринимающие* и микробы *энергию передающие*; к числу последних принадлежит та нитромонада (нитрифицирующий микроб или фермент, выделенный в чистой культуре) Виноградского, которая окисляет аммиак до азотистой кислоты.

Что же касается дальнейшего окисления азотистой кислоты в азотную, то этим процессом заведует другой уже микроорганизм (нитрофицирующий микроб). Тот сложный и интересный вопрос — действительно ли для последовательного окисления аммиака в азотную кислоту необходимо участие двух отдельных микроорганизмов — решается Виноградским на основании его же опытов в утвердительном смысле и может быть только подтвержден, как кажется, теми соотношениями, которые существуют между нитрофицирующим микробом и продуктом его жизнедеятельности — азотной кислотой (N_2O_5). Динамический характер азотного ангидрида: (N_2O_5) = 1200 сильно понизился сравнительно с динамическим состоянием азотистого ангидрида: (N_2O_3) = 22 200. При окислении азотистой кислоты в азотную должно, следовательно, выделиться 21 000 ед. тепла, которые и выражают разницу в степени энергии более динамической азотистой кислоты и менее динамической кислоты азотной. Таким образом, при переходе азотистой кислоты в азотную выделяется значительный запас энергии, который и утилизируется для надобностей жизни микробом нитрофицирующим; последний, как можно думать, принадлежит к числу микробов энергию воспринимающих, а поэтому не в состоянии участво-

вать в образовании таких соединений, которые происходят с поглощением тепла.

Этим, как мне кажется, объясняется, почему нитрофицирующий микроб может окислять только азотистую кислоту и совершенно лишен возможности действовать на аммиак, а нитрифицирующий, не обладая способностью окислять азотистую кислоту, окисляет только аммиак до этой последней. Таким образом, переход под влиянием нитромонад от аммиака к азотной кислоте состоит из двух строго разграниченных между собой фаз, из которых одна протекает с поглощением, другая же — с выделением энергии. Противоположный термохимический характер азотной и азотистой кислот (N_2O_5 по отношению к N_2O_3 есть соединение сильно экзотермическое) объясняет, почему необходимо совместное действие двух отдельных микробов для последовательного окисления аммиака в азотную кислоту. Вообще химические реакции, вызываемые деятельностью микроорганизмов, представляют большой научный интерес, и на работе Виноградского я остановился потому, что здесь, благодаря определенно выраженному и несложному направлению реакции, ясно видно соотношение между физиологическим характером микроба и химическим характером продуктов его жизнедеятельности.

Такую же роль переносителей кислорода, как показали еще раньше работы Пастера, играют те грибки, которые обусловливают уксусное брожение алкоголя. Пастер доказал, что единственный возбудитель уксусного брожения есть грибок (*Mycoderma aceti*), который по физиологическому характеру своему — исключительно аэробный организм; живя на поверхности бродящего вещества, вызывает окислительные процессы в нем.

Вообще те виды брожения, которые протекают под влиянием аэробных ферментов, сводятся к реакциям окисления; анаэробные же ферменты, как, например, фермент масляной кислоты, вызывают по преимуществу реакции восстановления.

К совместному действию анаэробных и аэробных микроорганизмов Пастер сводит те могучие явления природы, которые известны под именем брожения, гниения и тления. Жизненными проявлениями вызывается разложение, а разложение в свою очередь доставляет непрерывно материал для новой жизни. Итак, условия равновесия жизни на земле поддерживаются постоянной, тихой, но великой работой микроорганизмов.

Разъяснение сущности процессов брожения оказало громадные услуги техническому производству вина, спирта и пива, и в этом отношении работы Пастера, специально посвященные исследованию о вине и пиве, имеют громадное экономическое значение. Но изложение здесь в настоящее время этих исследований Пастера заняло бы слишком много времени и не представляет того теоретического интереса, который связан с его основными работами по брожению, теми работами, которые подготовили почву для исследования причин происхождения болезней.

Общие теоретические взгляды Пастера, связавшие первые замечательные работы его с последующими работами, как химическими, так и биологическими, нас более интересуют. Определенное взаимодействие между микрокосмом химическим (молекула, химическая монада) и микрокосмом организованным (монада) сказалось на целом ряде явлений, принадлежащих к высшему порядку физико-биологических отношений в их зависимости от состава и химического строения вещества. Я разумею здесь способность микроорганизмов, реагируя на тела определенного строения, делать их оптически деятельными. Нет сомнения, что существуют строгие соотношения между динамическим состоянием молекулы, реагирующей на поляризованный луч, и определенным характером микроорганизма, реагирующего на оптически деятельный химический индивидуум.

Всякий оптически деятельный химический индивидуум обязательно построен по асимметрическому плану, т. е. представляет молекулы, в которых химическим притяжением углерода удерживаются четыре атома или четыре сложных группы, отличающихся между собою как массой, так и свойствами.

Асимметрический характер вещества и оптическая деятельность его тесно связаны между собою. Однако есть условия, при которых можно вызвать изменение в направлении (игре) молекулярных сил оптически недеятельных веществ и вызвать в них оптическую деятельность. Условия эти легко достигаются помещением таких веществ в магнитном поле сильно действующего электромагнита.

Таким образом, динамический характер вещества в момент действия на него магнитных сил таков же или весьма близок к динамическому характеру асимметрических молекул, от всестороннего исследования которых, следовательно, можно ожидать уяснения вопросов не только химической статистики, но и динамики.

Асимметрические соединения сильно распространены в природе. В растительном мире синтезируются по преимуществу оптически деятельные вещества, идущие как на построение тела организмов, так и составляющие продукты его питания и выделения.

Клетчатка, крахмал, сахаристые вещества, винная, яблочная и молочная кислоты, аспарагин, алкалоиды, терпены, белковые тела — все эти соединения оптически деятельны и представляют результат синтезирующей деятельности асимметрических сил природы, скопляющей в этих соединениях громадный запас химической энергии и этим обусловливающей противовес общему стремлению материи рассеять энергию и перейти из более подвижного состояния равновесия в более покойное. Особенно важна и интересна роль азота, входящего в состав белков и служащего благодаря эндотермическому характеру его соединений, весьма важным фактором в деле регулирования на поверхности земли прихода и расхода химической энергии.

Все углеводы правовращающи, т. е. определенный характер тел природы тесно связан с определенным отношением их к поляризованному лучу. По Пастеру, природа благодаря асимметрическим силам, присущим ей, непосредственно синтезирует тела оптически деятельные, а следовательно, асимметрические, и этим существенно отличается синтез природы. Ученый не может в лаборатории искусственно добыть оптически деятельное соединение[153]; искусственно синтезированные асимметрические соединения являются, как мы знаем теперь, всегда в виде парных комбинаций (асимметрических двойников) двух изомеров с равной и прямо противоположной оптической деятельностью, для разделения которых необходимо в большинстве случаев прибегать или к оптически деятельным природным веществам или к деятельности микроорганизмов. Таким образом, когда химикам удастся в более или менее отдаленном будущем синтезировать белковое тело, то, при всем своем сходстве с природным продуктом, белок этот будет оптически недеятельным; полное торжество химического синтеза выразится только тогда, когда возможно будет разделить оптически недеятельный асимметрический белковый двойник (или скорее даже полимер), левая половина которого окажется идентичной с белковым веществом, идущим на построение всех организмов на земле, правая же половина этого неизвестного еще асимметрического белкового двойника представит оптический изомер или антипод левого белка или левой плазмы[154].

Каковы, например, должны быть свойства какого-нибудь амебоидного организма, белого кровяного шарика или фагоцита, организм которых заключал бы правовращающее белковое тело и насколько это отразилось бы на общих физиологических функциях организованных элементов.

Не существует ли во вселенной другой солнечной системы, также построенной по асимметрическому плану и представляющей как бы космический изомер (антипод) нашей системы. Если да, то органическая жизнь на одной из планет такой системы, соответствующей в космическом распределении планетных масс нашей земле, должна поддерживаться созиданием и разрушением левого сахара (углевода) и правого белка. Вот вопросы и соображения, которые невольно возникают при сравнении невидимого мира химических молекул с космическим молекулярным миром.

Заканчивая беседу свою, не могу еще раз не обратить внимания вашего на то, что биохимический метод заслуживает особого внимания, ибо соотношение между жизнедеятельностью микроорганизмов и химической эволюцией некоторых соединений откроет новые, неведомые еще нам законы, связующие живую клетку с безжизненной, но полной внутреннего (скрытого) движения молекулой вещества.

Пастер умел спрашивать природу, и она всегда отвечала ему; так будем же и мы учиться понимать природу, ответы которой — залог счастья для людей.

О ПРОСТОМ ОБЩЕМ МЕТОДЕ СИНТЕЗА α-АМИНОКИСЛОТ *

Совместно с Г. Л. СТАДНИКОВЫМ

ЖРХО, 38, 722—734, 1906 [155]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

После того как одним из нас [1] было доказано, что исходя из нефтяных углеводородов и отвечающих им хлоридов возможно перейти к целым классам тел (кетоны, амины, кислоты, алкоголи и другие соединения), из которых многие — циклического характера, в зависимости от химической природы исходной нефтяной фракции, естественно было стремление путем известных уже превращений осуществить переход от углеводородов нефти к аминокислотам.

Параллельно с этим необходимо было синтезировать α-аминокислоты определенного циклического строения, тем более, что они до сих пор не были известны; для решения же вопроса о строении аминокислот, происходящих из нефтяных углеводородов, ближайшее изучение свойств аминокислот вполне определенной циклической структуры являлось крайне важным; поэтому мы и занялись синтезом этих кислот. Последние, казалось нам, не могли не представлять значительного интереса подобно другим аминокислотам, получившим большое значение в деле изучения химической природы белковых веществ и продуктов их распада.

В начале работы мы решили остановиться, исходя из гексагидробензойного альдегида, на известном методе Штреккера [2], видоизмененном Тиманом [3].

Метод этот тем удобен, что он приложим не только к альдегидам, но и к кетонам, и состоит в действии алкогольного аммиака на циангидрины альдегидов и кетонов.

Но первые наши опыты по приложению способа Тимана к альдегидам и кетонам гидроароматического ряда, хотя и дали положительные результаты, далеко не удовлетворили нас в смысле выхода.

Можно было бы обратиться к реакции Н. Н. Любавина [4] образования аминонитрилов действием цианистого аммония на альдегиды, к реакции, которая в последнее время нашла себе успешное приложение к жирным и ароматическим кетонам в работах В. С. Гулевича и его сотрудников [5].

* Доложено Химическому обществу 9 февраля 1906 г.

Разъясняя механизм реакции Штреккера, Н. Н. Любавин предполагает, что при взаимодействии синильной кислоты с альдегидаммиаками раньше всего образуется цианистый аммоний и регенерируется альдегид в свободном состоянии; возникновение же аминонитрила есть результат уже вторичной реакции: образовавшийся цианистый аммоний действует на альдегид, причем альдегидный кислород окисляет два атома водорода цианистого аммония, а остатки цианамина ($CN—NH_2$) присоединяются по месту освободившегося сродства углерода.

В доказательство действительности такого предположения автор приводит тот факт, что его опыты — действие свободного цианистого аммония на альдегиды — дали возможность получить несколько аминонитрилов и отвечающих им аминокислот.

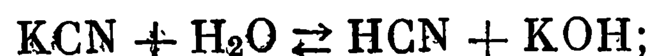
Мы не пытались, однако, воспользоваться методом Н. Н. Любавина для синтеза интересующих нас аминокислот полиметиленового ряда, принимая во внимание многие неудобства, связанные как с приготовлением цианистого аммония, так и с ядовитыми свойствами этого вещества. Тем более у нас не было желания воспользоваться этим методом, что и интерпретация, данная Н. Н. Любавиным его реакции, представлялась нам не отвечающей действительности.

Нам удалось выработать другой общий метод синтеза аминокислот, отличающийся большой простотой в экспериментальной постановке.

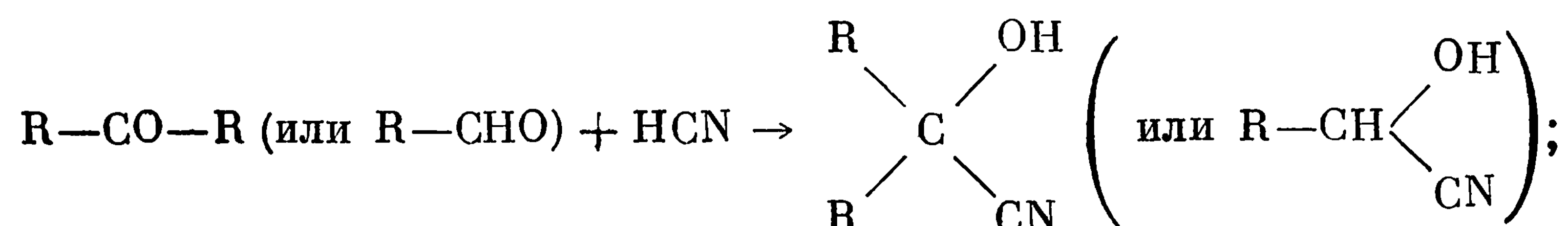
Метод этот состоит в действии при различных условиях, в зависимости от химической природы исходного соединения, молекулярных количеств цианистого калия и хлористого аммония в водной или водно-алкогольной среде на альдегиды и кетоны жирного, ароматического и гидроароматического рядов.

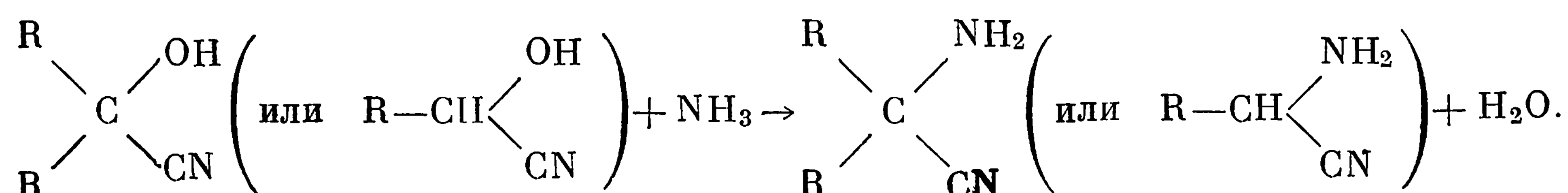
Теоретическое объяснение предлагаемого метода мы основываем на том положении, что, во-первых, степень гидролитической диссоциации водного раствора цианистого калия уже при обыкновенной температуре, как известно [6], довольно значительна, и, во-вторых, что состояние равновесия водных растворов цианистого калия может быть нарушено присутствием альдегида или кетона. Так как вместе со свободной синильной кислотой, в силу гидролитической диссоциации, в водном растворе цианистого калия находится едкая щелочь, то при одновременном присутствии хлористого аммония пойдет и реакция в сторону образования аммиака, который и будет вступать во взаимодействие с циангидрином по мере его образования из альдегида или кетона и элементов синильной кислоты.

Таким образом, как гидролитическая диссоциация цианистого калия, так и реакция едкого кали с хлористым аммонием будут тесно связаны между собой и пойдут до конца в зависимости от одновременного присутствия в данной среде альдегида или кетона, что и поясняется следующими уравнениями:


$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH;$$


$$NH_4Cl + KOH \rightarrow NH_3 + KCl + H_2O;$$





Такая теоретическая схема последовательных превращений показывает, что вместо того, чтобы исходить из свободной синильной кислоты и кетона (альдегида) или готового уже циангидрина и действовать на него алкогольным раствором аммиака, возможно прийти к тому же конечному результату, предоставляя изображенным реакциям протекать в последовательных фазах одновременно в одной и той же среде, что значительно упрощает дело.

Аналогичное толкование, несомненно, следует придать и реакции свободного цианистого аммония в водной или водно-алкогольной среде с альдегидами или кетонами; весьма значительная степень гидролитической диссоциации цианистого аммония как соли весьма слабой кислоты и слабого основания не подлежит сомнению; и на альдегиды и кетоны будут действовать, конечно, не остатки молекулы окисляющегося за счет органического кислорода цианистого аммония, как думает Н. Н. Любавин, а продукты диссоциации последнего: синильная кислота и аммиак (гидроокись аммония).

Насколько известно, до наших опытов было только две попытки, направленные, по-видимому, к упрощению метода Любавина и приведшие Эшвейлера [7], при действии цианистого калия и сернокислого аммония на окись метилена к мало удовлетворительным результатам, а Курциуса и Джея [8] — к получению метиленаминоацетонитрила вместо аминоацетонитрила. В позднейшей литературе не встречается данных, имеющих отношение к предлагаемому нами весьма простому методу синтеза α-аминокислот.

ЧАСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ

Испытание предлагаемого метода было основано на применении его к синтезу уже известных α-аминокислот ввиду доступности исходного материала.

Фениламиноуксусная кислота

3 *г* цианистого калия и 2,5 *г* хлористого аммония растворены в возможно небольшом количестве воды в небольшом автоклаве (толстостенная склянка с пришлифованной пластинкой и механическим затвором) *; прибавлено 5 *г* бензойного альдегида и столько метилового спирта, чтобы весь альдегид перешел в раствор. Очень скоро смесь, оставленная при обыкновенной температуре, обнаружила заметное помутнение, а через полчаса совершенно заэмульсировалась; по истечении 3 час. осел слой тяжелого масла, слегка окрашенного в желтый цвет; в остальной же части содержимое автоклава сделалось совершенно прозрачным.

Продукт реакции извлечен эфиром, промыт водой и после испарения эфира в пустоте обработан 10%-ной соляной кислотой; только незначительная часть масла не растворилась (продукты уплотнения) и была удалена эфиром. Из кислого водного раствора при медленном испарении выделились хорошо образованные кристаллы, которые были отделены, а фильтрат сгущен выпариванием, причем получено еще немного кристаллического продукта.

Все количество хлористоводородного аминонитрила равно 5,2 *г*, что составляет 60% теоретического выхода.

Соль растворена в дымящей соляной кислоте, а на другой день, по разбавлении раствора равным объемом воды, нагрета до кипения с обратным холодильником в течение 2 час. Образовавшаяся аминокислота выделялась нейтрализацией раствора аммиаком и перекристаллизовывалась потом из водной муравьиной кислоты, откуда выпадает в чистом виде по охлаждении; состав ее контролирован анализом:

0,1426 *г* вещ.: 11,6 *мл* N_2 (18,5°; 742 *мм*)
Найдено %: N 9,14
$C_8H_9NO_2$. Вычислено %: N 9,27

Полученная нами аминокислота возгонялась, не плавясь, при 255—256°; Тиман [9] для фениламиноуксусной кислоты дает температуру возгонки 256°.

---

* Автоклав был взят на тот случай, если бы реакцию пришлось вести или заканчивать при повышенной температуре.

Аминоизомасляная кислота

13 *г* цианистого калия и 10,6 *г* хлористого аммония помещены в автоклав, растворены в небольшом количестве воды и к раствору прибавлено 11,6 *г* ацетона; смесь нагрета на водяной бане до 50—60° в течение 5 час. Так как аминонитрил сильно растворим в воде, то его не извлекали эфиром, а к реакционной смеси прямо прибавили равный объем дымящей соляной кислоты и затем насыщали хлористым водородом при охлаждении, после чего оставили до следующего дня, когда смесь была разбавлена равным объемом воды и кипятилась 2 часа. Вода и соляная кислота удалены на водяной бане, а сухой остаток несколько раз извлечен при нагревании смесью спирта и сухого эфира для отделения хлористоводородной соли аминокислоты от минеральных солей. При всех вообще опытах остаток минеральных солей (хлористый калий и хлористый аммоний) взвешивали, чтобы судить о том, сполна ли извлечена соль аминокислоты; если остатка было больше, извлечение повторялось; в обратном случае к алкогольно-эфирной вытяжке прибавляли еще немного безводного эфира, что вызывало выделение хлористого аммония. После отгонки эфира и спирта оставшуюся соль при нагревании обрабатывали в водном растворе окисью серебра до полного осаждения хлора; фильтрат освобождался от серебра сероводородом и затем сгущался повторно до начала кристаллизации.

Таким образом получили в чистом виде 15 *г* α-аминоизомасляной кислоты, что составляет 72,8% теоретического выхода. При 280—281° кислота возгоняется, не плавясь. Тиман и Фридлендер [10] эту температуру определяют в 290°, а Гейльперн [11] — в 280°.

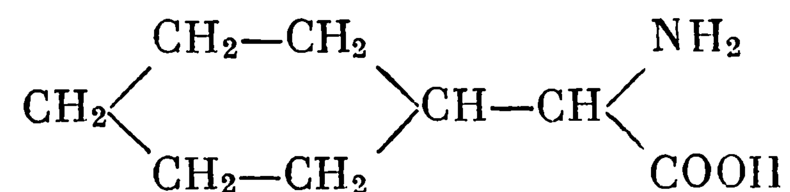
Полученная аминоизомасляная кислота легко растворяется в воде, трудно в алкоголе и совсем не растворима в эфире; из водного раствора выпадает в прекрасно образованных призмах.

Для контроля ее состава было сделано определение азота:

0,1530 *г* вещ.: 17 *мл* N_2 (15°; 763 *мм*)
Найдено %: N 13,35
$C_4H_9NO_2$. Вычислено %: N 13,61

После этих вполне удачных опытов мы перешли к синтезу α-аминокислот полиметиленового ряда, для которых исходным материалом служат более ценные и нелегко добываемые препараты.

Циклогексиламиноуксусная кислота



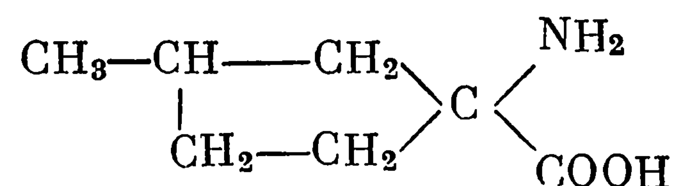
Реакция 5,2 *г* цианистого калия, 4,5 *г* хлористого аммония и 9 *г* гексагидробензойного альдегида, полученного исходя из нефтяного хлористого гексаметилена, заканчивается в водно-алкогольной среде в течение 4—5 час. при комнатной температуре; не изолируя аминонитрила, мы омыляли его вышеописанным приемом и образовавшуюся кислоту осаждали до слабощелочной реакции аммиаком из раствора ее хлористоводородной соли. В чистом виде кислоты было получено 10 *г*, что составляет 80% теории. Циклогексиламиноуксусная кислота весьма мало растворима в воде, не растворима в спирте и эфире; из воды, при медленной кристаллизации, выпадает мелкими кристаллическими крупинками, собранными в агрегаты. В запаянном капилляре она плавится с разложением при 297°.

Анализ:

0,1400 *г* вещ.: 0,3118 *г* CO_2; 0,1213 *г* H_2O
0,1531 » » : 12 *мл* N_2 (17°; 738 *мм*)
Найдено %: C 60,76; H 9,69; N 8,83
$C_8H_{15}NO_2$. Вычислено %: C 61,06; H 9,63; N 8,92

С пикриновой кислотой циклогексиламиноуксусная кислота дает соединение в виде плоских призмочек золотисто-желтого цвета, которые плавятся при 186—187° с сильным разложением.

1-Метил-3-аминциклопентан-3-карбоновая кислота



Взаимодействие 29 *г* оптически деятельного 1-метилциклопентанона-3 (из β-метиладипиновой кислоты, полученной окислением пулегона) с 19,5 *г* цианистого калия и 16 *г* хлористого аммония закончилось в 24 часа при обыкновенной температуре. Последующая обработка аминонитрила произведена описанным раньше способом, и аминокислота выделена из хлористоводородной соли кипячением с окисью серебра и обработкой фильтрата сероводородом; чистой аминокислоты получено 25,5 *г*, или 59% теоретического выхода.

Эта аминокислота чрезвычайно легко растворима в воде, трудно растворяется в алкоголе и не растворима в эфире. Перекристаллизована она из метилового спирта, по прибавлении к нему небольшого количества воды; плавится в закрытом капилляре при 299—300° с разложением. Она обладает сильно выраженным сладким вкусом.

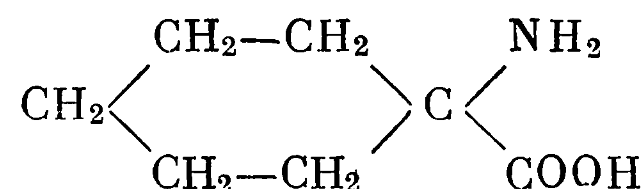
Анализ:

0,1793 *г* вещ.: 0,3839 *г* CO_2; 0,1469 H_2O
0,1650 » » : 13,8 *мл* N_2 (18°; 760 *мм*)
Найдено %: C 58,41; H 9,16; N 9,66
$C_7H_{13}NO_2$. Вычислено %: C 58,69; H 9,11; N 9,79

Медная соль — кристаллы фиолетового цвета — получается при нагревании водного раствора кислоты с углекислой медью; кристаллизуется без воды.

Достойно примечания, что водный раствор данной аминокислоты совершенно оптически недеятелен, несмотря на то, что мы исходили из кетона, обладающего, как известно [12], большим вращением: $[\alpha]_D = 135,9°$.

1-Аминоциклогексан-1-карбоновая кислота



В тех же указанных выше условиях в реакцию введены 9,8 *г* (0,1 моля) циклогексанона, 6,5 *г* цианистого калия и 5,3 *г* хлористого аммония; метилового алкоголя прибавлено до растворения кетона.

Реакция протекает при обыкновенной температуре с заметным самонагреванием, и скоро кетонный запах исчезает; на другой день жидкость остается прозрачной, и весь продукт реакции находится в растворе. Дальнейшая обработка производилась в таком же порядке и в тех же условиях, как сказано раньше. Из хлористоводородной соли аминокислота была выделена аммиаком до слабокислой реакции; выпавшая кислота перекристаллизована из горячей воды, откуда выделяется (7 *г*) в очень красивых кристаллах в виде октаэдров или удлиненных призм в зависимости от условий кристаллизации. Температура плавления в запаянном капилляре 334—335° (с разложением).

Анализ:

0,1334 *г* вещ.: 0,2853 *г* CO_2; 0,1100 *г* H_2O
0,1427 » » 12,1 *мл* N_2 (18°; 757 *мм*)
Найдено %: C 58,34; H 9,22; N 9,75
$C_7H_{13}NO_2$. Вычислено %: C 58,69; H 9,11; N 9,79

Из маточного раствора от выделенной аммиаком кислоты после сгущения его на водяной бане выпало 8 *г* хлористоводородной соли аминокислоты. Соль эта хорошо растворима в воде, спирте; перекристаллизованная из воды она начинает спекаться около 280°, а при 310° плавится с сильным разложением. Два определения соляной кислоты в ней дали 20,03% и 20,66%, тогда как по формуле $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$ требуется 20,33%. Хлористоводородная соль действием окиси серебра переведена в аминокислоту, которая и выкристаллизовалась из водного раствора по удалении серебра сероводородом. Всего получено 13,4 *г* аминокислоты в чистом виде, что составляет 93% теоретического выхода.

1-Аминоциклогексан-1-карбоновая кислота сладкого вкуса, довольно легко растворима в воде, гораздо труднее в спирте и ацетоне и совсем не растворима в эфире. Медная соль ее (красивого темносинего цвета) кристаллизуется с одной молекулой воды.

Анализ:

0,4211 *г* соли после нагревания при 125° до постоянного веса потеряли 0,0199 *г* воды

0,4012 *г* сухой соли дали 0,0893 *г* окиси меди.

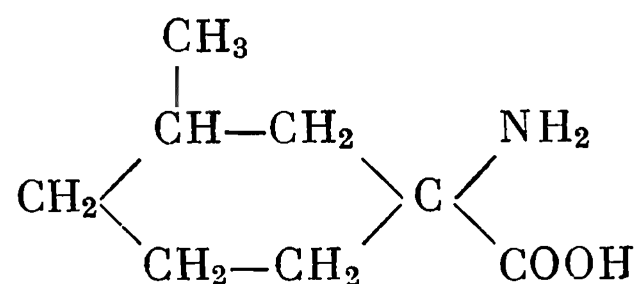
Найдено %: H_2O 4,72; Cu 17,80

$(C_7H_{12}NO_2)_2Cu \cdot H_2O$. Вычислено %: H_2O 4,92

$(C_7H_{12}NO_2)_2Cu$ Вычислено %: — Cu 18,26

Пикрат аминокислоты представляет шелковистые иголочки светло-желтого цвета, плавящиеся при 209—210° (с разложением).

1-Метил-3-аминоциклогексан-3-карбоновая кислота



11,2 *г* (0,1 моля) 1-метилциклогексанона-3, 6,5 *г* цианистого калия, 5,3 *г* хлористого аммония введены в реакцию в водно-спиртовом растворе, и она прошла, как и в предыдущем случае, при обыкновенной температуре. Дальнейшая обработка состояла, как и раньше, в насыщении раствора образовавшегося аминонитрила соляной кислотой, кипячении по разбавлении равным объемом воды в течение 2—3 час. и изолировании хлористоводородной соли аминокислоты. Часть аминокислоты выделяется при нейтрализации аммиаком водного раствора ее соли, другая же часть была выделена окисью серебра из фильтрата, заключавшего хлористо-

водородную соль. Всего получено 8,2 *г* аминокислоты в чистом состоянии, что отвечает 52% теории.

Аминокислота очень мало растворима в воде, легче — в уксусной и хорошо в муравьиной кислоте, совсем не растворима в спирте, ацетоне и эфире. После кристаллизации из воды, из которой выпадает матовыми пластинками, воздушно-сухая кислота содержит одну молекулу кристаллизационной воды.

Анализ:

0,1660 *г* вещ.: 11,8 *мл* N_2 (19°, 740 *мм*)
Найдено %: N 7,95
$C_8H_{15}NO_2$ H_2O. Вычислено %: N 8,00

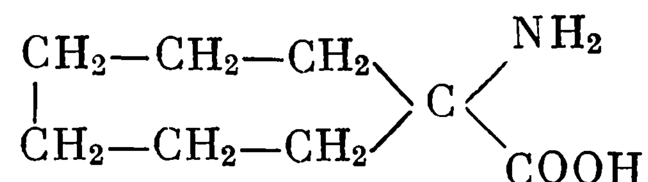
Свою кристаллизационную воду она теряет при постепенном нагревании сначала при 120°, а затем при 150° до постоянного веса.

Анализ вполне высушенного препарата:

0,1453 *г* вещ.: 0,3239 *г* CO_2; 0,1264 *г* H_2O
0,1389 » » : 11,2 *мл* N_2 (18°; 757 *мм*)
Найдено %: C 60,81; H 9,73; N 9,27
$C_8H_{15}O_2$. Вычислено %: C 61,06; H 9,63; N 8,91

Безводная аминокислота плавится в закрытом капилляре при 330°, разлагаясь. В растворе уксусной кислоты она оптически недеятельна, несмотря на то, что мы исходили из деятельного метилциклогексанона (пулегона).

1-Аминоциклогептан-1-карбоновая кислота



В прежних условиях в реакцию введено 11,2 *г* (0,1 моля) суберона, 6,5 *г* цианистого калия и 6,3 *г* хлористого аммония. Взаимодействие протекает довольно быстро, и весь продукт реакции остается в растворе; переработка аминонитрила на аминокислоту совершалась действием соляной кислоты сначала на холоду, а затем, по разбавлении водой, при непродолжительном кипячении.

Когда вода и соляная кислота были удалены выпариванием, хлористоводородная соль аминокислоты извлекалась смесью спирта и эфира и разлагалась в водном растворе окисью серебра до полного осаждения хлора.

Из фильтрата серебро удалено сероводородом, а маточный раствор сгущен до кристаллизации; совершенно чистой аминокислоты получено 8,5 *г*, несмотря на досадную потерю некоторого количества вещества при работе.

Аминоциклогептанкарбоновая кислота трудно растворима в воде и не растворяется в обычных органических растворителях; из воды, медленно кристаллизуясь, она выпадает в виде блестящих коротких призм, образующих сростки. Кристаллы ее содержат воду, которая при стоянии в пустоте отчасти испаряется; полное же удаление кристаллизационной воды (1 моля) достигается нагреванием при 125° до постоянного веса. Лишенные воды кристаллы становятся матовыми и мелкими

Определение азота в препарате, оставленном в пустоте в течение 3 час.,

0,1458 *г* вещ.: 10,1 *мл* N_2 (20°; 740 *мм*)
Найдено %: N 7,71
$C_8H_{15}NO_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: N 8,00

Анализ препарата после удаления кристаллизационной воды нагреванием до постоянного веса при 125°:

0,1521 *г* вещ.: 0,3412 *г* CO_2; 0,1328 *г* H_2O
Найдено %: C 61,18; H 9,77
$C_8H_{15}NO_2$. Вычислено %: C 61,06; H 9,63

В безводном состоянии аминоциклогептанкарбоновая кислота плавится с разложением в закрытом капилляре при 306—307°. Водный раствор аминокислоты сладкого вкуса. Далее характерным для нее является соединение с пикриновой кислотой, кристаллизующееся золотистыми весьма красивыми призмами, точка плавления которых лежит при 215—216° (сильное разложение).

Особенно характерна медная соль аминокислоты. Нами выделено три модификации этой соли в зависимости от условий кристаллизации. При кипячении водного раствора аминокислоты с углекислой медью образуется обычный темно-синий раствор, из которого при стоянии выделяются мелкие таблички сине-фиолетового цвета, содержащие в воздушно-сухом состоянии кристаллизационную воду: 0,1040 *г* соли потеряли при нагревании (140°) до постоянного веса 0,003 *г* воды, что отвечает 2,88%; такое содержание влаги показывает, что на две частицы медной соли приходится не более одной частицы воды.

Определение меди в безводной соли:

0,101 *г* вещ.: 0,021 *г* CuO
Найдено %: Cu 16,76
$(C_8H_{14}O_2)_2Cu$. Вычислено %: Cu 16,95

Если водный раствор соли выпаривать на водяной бане, то соль выпадает в мелкокристаллическом состоянии весьма красивого лазоревого цвета, причем кристаллизационной воды она не содержит.

Анализ воздушно-сухой соли:

0,1166 *г* вещ.: 0,0248 *г* CuO
Найдено %: Cu 17,0

Совершенно иного цвета получается та же соль, если ее предварительно растворить в метиловом спирте, в котором она легко растворима даже при обыкновенной температуре, и выделить затем сухим эфиром или сгущением алкогольного раствора. В этих условиях она кристаллизуется шелковистыми тонкими иголочками розово-фиолетового цвета, анализ которых в воздушно-сухом состоянии привел к следующему результату:

0,1091 *г* вещ.: 0,0235 *г* CuO

Найдено %: Cu 17,21

$(C_8H_{14}NO_2)_2Cu$. Вычислено %: Cu 16,95

Как общее правило, следует иметь в виду тщательное промывание осадков хлористого серебра горячей водой при обработке солей аминокислот окисью серебра; иначе происходит потеря, что имело место и при некоторых описываемых нами здесь опытах.

Как сообщенные здесь данные, так и другие наблюдения, которые имеются у нас, свидетельствуют, что этот метод синтеза α-аминокислот весьма прост, удобен и легко осуществим на практике. В большинстве случаев реакция протекает при обыкновенной температуре, иногда даже при 0°, и лишь в редких случаях требуется слабое нагревание реагирующей смеси. Если исходным материалом является альдегид, легко уплотняющийся под влиянием слабой щелочной среды, то тогда реакцию следует вести при охлаждении и таким образом, что к раствору альдегида в хлористом аммонии постепенно прибавляют в эквивалентном количестве водный раствор цианистого калия. Дальнейшим приложением предлагаемого метода синтеза α-аминокислот, выяснением границ его приложения, равно как его детальной разработкой, мы заняты в настоящее время.

Пользуясь этим методом, мы надеемся в скором времени сообщить данные по синтезу аминокислот, исходя из нефтяных углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **30**, 340, 1898; **31**, 402, 1899; **34**, 434, 523, 846, 968, 1902; **35**, 399, 433, 1280, 1903; **36**, 13, 768, 1904; **37**, 961, 1905.
2. A. Strecker. Lieb. Ann., **75**, 29, 1850.
3. F. Tiemann. Ber., **13**, 381, 1880.
4. Н. Н. Любавин. ЖРХО, **13**, 504, 1881; **14**, 281, 1882.
5. В. С. Гулевич. Ber., **33**, 1900, 1900; Ф. П. Васмус. ЖРХО, **35**, 120, 1903; Я. А. Явелов, В. В. Викман. ЖРХО, **36**, 27, 1332, 1904.
6. J. Schields. Z. phys. Ch., **12**, 167, 1893.
7. W. Eschweiler. Lieb. Ann., **278**, 239, 1894.
8. Th. Curtius, R. Jay. Ber., **27**, 59, 1894.
9. F. Tiemann. Ber., **13**, 382, 1880.
10. F. Tiemann, G. Friedländer. Ber., **14**, 1972, 1881.
11. J. Heilpern. Monatsh., **17**, 241, 1896.
12. Н Д. Зелинский. Ber., **35**, 2488, 1902[156].

1-АМИНОЦИКЛОПЕНТАН-1-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

Совместно с Г. Л. СТАДНИКОВЫМ

Z. physiol. Ch., **75**, 350—351, 1911 [157]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Синтез аминонитрила этой кислоты был проведен в условиях, ранее нами предложенных [1]: к сильно охлажденному водно-спиртовому раствору 17 *г* (0,2 моля) циклопентанона и 13 *г* хлористого аммония (на 2,4 *г* больше, чем следует по теории) добавляли небольшими порциями водный раствор 14 *г* цианистого калия; реакционную смесь при комнатной температуре оставляли стоять до следующего дня. Аминонитрил гидролизовался непосредственно соляной кислотой при нагревании; полученный гидрохлорид аминокислоты превращали в аминокислоту. Было получено таким образом 19,5 *г* 1-аминоциклопентан-1-карбоновой кислоты, что соответствует 67% от теории. Кислота обладает очень сладким вкусом, хорошо растворима в воде, наоборот, не растворима в спирте и эфире; разлагается в запаянном капилляре при 230°. Из водного раствора кислота выпадает в виде больших моноклинических кристаллов, содержащих одну молекулу кристаллизационной воды.

2,5555 *г* воздушно-сухой кислоты теряют при высушивании до постоянного веса при температуре 115—120° 0,3170 *г* H_2O.

0,2275 *г* вещ.: 21,6 *мл* N_2 (17°; 739 *мм*)

Найдено %: H_2O 12,24 — Найдено %: N 10,71

$C_6H_{11}NO_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: H_2O 12,40 — $C_6H_{11}NO_2$. Вычислено %: N 10,77

При хранении на воздухе кристаллы быстро выветриваются и мутнеют. Медная соль аминокислоты получена действием карбоната меди на кипящий водный раствор кислоты. При охлаждении водного раствора соли, окрашенного в темно-синий цвет, выпадают довольно большие кристаллы соли, напоминающие по своей красивой фиолетовой окраске кристаллы марганцовокислого калия.

0,6676 *г* воздушно-сухой соли: 0,1647 *г* CuO

Найдено %: Cu 19,71

$C_{12}H_{20}N_2O_4Cu$. Вычислено %: Cu 19,88

Об этиловом эфире этой кислоты мы сообщали ранее [2].

2 октября 1911 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Г. Стадников. ЖРХО, 38, 722, 1906 [158]; Ber., 39, 1722, 1906.
2. Н. Д. Зелинский, А. Анненков, И. Куликов. ЖРХО, 43, 1091, 1911 [159].

ЕСТЕСТВЕННЫЙ И ИСКУССТВЕННЫЙ КАТАЛИЗ БЕЛКОВЫХ ТЕЛ

(Доклад, читанный в собрании Общества Московского научного института 19 февраля 1914 г.)

Временник Об-ва содействия успехам опытн. наук и их практ. применений им. Х. С. Леденцова. М., 5, вып. 2, 48—61, 1914.

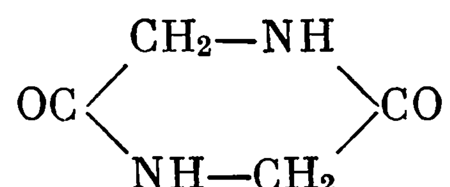
Решаясь выступить перед вами, я избрал тему, которая во многих отношениях заслуживает внимания. Как недалеко еще то время, когда химическая природа белковых тел представляла полную загадку. Большая масса молекулярного веса белкового вещества, коллоидальное состояние, в котором обычно проявляет себя белковая материя, и значительная неустойчивость по отношению к химическим реагентам,— все это свойства, сильно затруднявшие исследование этих веществ. До некоторой степени поворотным пунктом в наших представлениях о природе белков надо считать 1889 г., когда Гофмейстер выработал метод превращения коллоидального яичного альбумина в кристаллический белок. Когда последний стал кристаллом, похожим по внешнему виду на многие кристаллические органические и неорганические соединения, образованным по тем же законам, как и кристаллы мертвой природы, несколько мистические представления о белке как особом своеобразно сложенном веществе сами собой пали, и на протеиновые вещества стало возможным смотреть только как на органический субстрат, в котором могут протекать жизненные явления.

В научном отношении вопрос сводился к возможно всестороннему исследованию этого важного органического субстрата, и химия могла более спокойно и уверенно подойти к изучению природы белковой молекулы, вооружившись громадным опытом, навыками и уже добытым материалом.

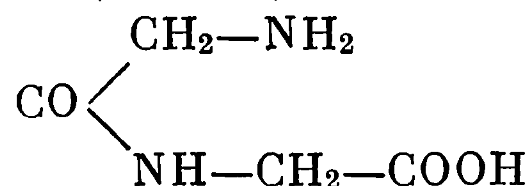
В животном мире белок играет исключительно важную роль; и здесь он также распространен, принимая участие в образовании всех элементов организма, как в мире растительном клетчатка и близкие к ней углеводы. Неудивительно поэтому, что исследование белковой проблемы составляет одну из основных задач химии.

Интересно проследить, как постепенно вырабатывались представления о химической природе белковых тел. Давно уже было установлено, что под влиянием щелочей и кислот белки претерпевают разложение и распад, и продуктами последнего являются аминокислоты. Бертело первый высказал мысль, что реакция этого расщепления — гидролитического характера, т. е. по механизму своему должна напоминать превращение крахмала и сахароз в простейший вид сахара — в гексозы. Видя в разложении белков на аминокислоты также явление гидролиза, Шютценбергер еще

в 1888 г. сделал попытку даже синтеза белков, вызывая среди продуктов распада белков дегидратацию, т. е. реакцию, обратную гидролизу. С этой целью он подвергал действию отнимающих воду веществ смесь аминокислот с мочевиной и получал некристаллические вязкие тела, легко растворяющиеся в воде и по некоторым свойствам своим напоминающие белки. Если опытам Шютценбергера не суждено было широко раскрыть дверь и достаточно осветить темную область строения протеиновых веществ, то все же он указал, на какие превращения аминокислот в дальнейшем исследовании вопроса следует обратить внимание. Химики еще мало обращали в то время внимание на попытки синтеза белкового вещества: было много еще неотложных и важных задач, требовавших своего разрешения. Среди них в области белковой химии первое место занимал вопрос о химическом характере аминокислот, образующихся в результате гидролиза протеинов. Немецкий химик Курциус (ныне профессор в Гейдельбурге), желая выяснить качественно и количественно характер аминокислот, подвергал их реакции диазотирования, а также и этерификации. Разрешая эти задачи, Карциус изолировал одно тело — этиловый эфир гликоколя, которое оказалось производным простейшей аминокислоты, какую мы только знаем. Он обратил внимание и на свойства этого эфира легко, даже в присутствии воды, претерпевать ангидридизацию и превращаться в форму гликоколевого ангидрида:



Телу этому пришлось сыграть весьма важную, можно сказать исключительную роль во всех последующих изысканиях о строении и синтезе близких к белкам веществ. Эволюция представлений о механизме сочетаний аминокислот в белковой молекуле и о строении последней теснейшим образом связана с только что упомянутой работой Курциуса о гликоколевом ангидриде. Последний и послужил Эмилю Фишеру в его весьма интересных исследованиях исходным материалом для первого синтеза полипептидов — веществ, по химической природе своей как бы повторяющих свойства пептонов. Он произвел частичное размыкание этого ангидрида и, присоединив к нему одну молекулу воды, осуществил синтез простейшего дипептида, иначе глицилглицина:



Как видно из строения, дипептид представляет также аминокислоту, но только более сложно и своеобразно построенную. Подвергая подобному усложнению иногда чрезвычайно остроумными и простыми приемами

другие аминокислоты более сложного состава и строения, Э. Фишер искусственно создал целый ряд пептидов с постепенно повышающимся молекулярным весом, который, например, для октодекапептида, представляющего последовательное сочетание 18 молекул аминокислот, равен 1213. Это такая величина массы молекулы, которая близка уже к молекулярному весу истинно белковой частицы. Исследования Э. Фишера приобретают еще большее значение тем, что некоторые из синтетических пептидов он разделил на отвечающие им оптические антиподы и, вводя их в новое аминокислотное сочетание также с оптически деятельными аминокислотами, в результате получал деятельные полипептиды, которые не только по своим реакциям, но и по оптическим свойствам напоминали природные пептоны и белки. Э. Фишер и считает некоторые из своих полипептидов идентичными с естественными пептонами и субпептонами. Его работы сильно подвинули вперед химию белковых тел и многое в ней разъяснили; но этим замечательным исследованиям, как и другим синтезам углеродистых соединений, присущ один недостаток: важные результаты достигнуты приемами искусственными, иногда очень сложными, в лабораторных условиях химической эволюции вещества, далеко не соответствующих тому, что имеет место в живой природе. Белковые тела все же более сложны, чем искусственные полипептиды; среди них встречаются такие представители (фибрин, куриный белок, глюкопротеиды и нуклеопротеиды), в состав которых входит углеводная группа, а также фосфорная кислота в соединении с основаниями группы ксантина. Как сочетать тот или другой полипептид с сахаром или с органической группой фосфора, мы пока не знаем.

Есть еще одна сторона вопроса, которая не вполне выяснена. Нельзя утверждать, что все химические индивидуумы — аминокислоты и другие соединения, сочетанием которых строится белковое вещество, изолированы в результате гидролиза именно в том виде, в каком они предсуществуют в самом белке. Таким образом, основной вопрос о тех кирпичах, из которых воздвигается здание белковой молекулы, нельзя считать окончательно разрешенным в смысле их числа и химического характера, и те 16 представителей аминокислот, которые перечислены в этой таблице [160] здесь перед вами, едва ли представляют, несмотря на разнообразие своего состава, все звенья аминокислотных сочетаний в белковом теле. Прилагая наиболее совершенный этерификационный метод для разделения аминокислот в данном гидролизе того или иного протеина или протеида, Э. Фишер, а затем и другие исследователи пришли к заключению, что общее количество образовавшихся аминокислот составляет от 50 до 75% взятого в работу белка. Абдергальден, принимая во внимание неизбежные потери при переработке гидролизата на аминокислоты, готов признать, что все аминокислоты, принимающие участие в строении белка, нам уже известны. С таким заключением едва ли можно согласиться.

Два года назад у меня явилась мысль изменить обычные условия гидролиза белковых веществ, вести этот процесс в более умеренных условиях химического воздействия и тем по возможности устранить вредное влияние большого количества концентрированной соляной кислоты на процесс гидролиза.

Уже при постановке первых опытов в этом направлении мне оказывал деятельную помощь один из моих сотрудников по лаборатории В. С. Садиков, вместе с которым я продолжаю работать по данному вопросу и в настоящее время. Гидролиз протеиновых тел по механизму процесса расщепления постепенно превратился в измененных нами условиях в катализ белковых тел. Нам удалось в условиях лабораторного опыта осуществить полный распад белков при возможно малых количествах кислоты, т. е. искусственно довести дело белкового расщепления до той стадии, до которой оно доходит в пищеварительном тракте человека и животных, где желудочный и кишечный соки обладают соответственно слабой кислотной и слабой щелочной концентрацией.

Какова же судьба белковой пищи в пищеварительном тракте человека и при совместном существовании каких условий протекает усвоение ее организмом? За самое последнее время вопрос этот выяснился вполне в его физиологической и в значительной мере химической основе, благодаря главным образом трудам нашего знаменитого физиолога И. П. Павлова. Его исследования о работе пищеварительных желез и о пищеварительных соках, всесторонне осветившие условия нормального обмена веществ, стали теперь классическими и во многом помогли последовавшему затем наиболее полному выяснению химической стороны процессов питания.

Пищеварительный тракт человека можно научно сравнить с химической лабораторией или фабрикой, где все части строго соразмерены и снабжёны необходимыми запасами, сообразно своим функциям, разнообразных химических реактивов, которыми последовательно и обрабатывается вводимая пища. Фабрика эта, однако, снабжена такими усовершенствованными и тонкими приспособлениями, каких не знает ни одна фабрика, понимаемая в обычном значении этого слова; она обладает многочисленными катализаторами (ферментами). Благодаря привычным, индивидуальным рефлексам во время прохождения пищи на всем протяжении пищеварительного тракта на нее изливаются последовательно необходимые реагенты. Среди них имеются кислоты, щелочи, различные соли и всегда большой запас воды. Уже во рту животного параллельно с механическим измельчением пищи последняя подвергается воздействию, весьма существенному для углеводов, слюнной жидкости, имеющей щелочную реакцию. Насколько важна такая предварительная обработка пищи, видно из того, что человек в сутки выделяет от 1000 до 1500 *мл* слюнной жидкости. Щелочность слюны человека соответствует 0,1%-ному содовому раствору.

Особенно важное значение содержание щелочи в слюне имеет для жвачных животных, усвоение которыми исключительно растительной пищи требует большего содержания щелочи (0,7% соды) в их слюнной жидкости. Так, например, взрослое жвачное животное (корова) при питании сеном выделяет в сутки 50 килограммов слюны с содержанием в них 350 *г* углекислой щелочи. Работой слюнных желез выделяется в 24 часа такое количество слюны, которое превосходит общее количество крови животного и превышает щелочность последней в шесть раз. Это громадное количество щелочи только тогда, конечно, может поступить из крови, когда последняя ею насыщается обратным поступлением в кровь, что и имеет место в действительности.

Итак, первую обработку щелочью пища получает еще во рту животного. Однако в процессах питания очень важную еще функцию исполняют названные выше катализаторы, ферменты, или энзимы, особые вещества, вырабатываемые в небольших количествах живыми клетками организма, неизвестные нам ближе по своей химической природе, но хорошо изученные по динамическому проявлению их деятельности. Присутствие того или другого фермента в слабощелочной или кислой среде необходимо для того, чтобы при невысокой температуре тела организма произвести нужный химический эффект,— дезаггрегировать сложный состав принятой пищи и перевести ее в легкоусвояемую форму. Без фермента, под влиянием только слабых растворов кислот и щелочей, гидролитический процесс распада углеводов, жиров и белков протекал бы чрезвычайно медленно, а это недопустимо, так как питание и обмен в клетках организма совершаются непрерывно. Таким образом, природа сама создает деятельные вещества, назначение которых сводится к тому, что они понижают температуру реакции и ускоряют гидролиз, т. е. действуют каталитически, так как сами при этом заметно не изменяются.

Обратим теперь внимание на те химические превращения, которым подвергается белковый материал пищи, наиболее нас интересующий в данный момент. Еще недавно господствовал взгляд (Бунге), что неорганические соединения только в том случае подлежат усвоению организмом, когда они поступают в него в форме сложного органического комплекса; во всяком же другом виде неорганические составные части пищи не ресорбируются эпителиальными клетками кишек. Работы Абдергальдена над усвоением железа выяснили, однако, что дело обстоит не так; он показал рядом опытов над животными, что железо, вводимое с пищей в форме сложных органических комплексов, быстро проявляет себя в пищеварительном канале свободным ионом. Ограничивается ли распад белкового комплекса только разъединением от него неорганической его части, или, быть может, и само белковое тело должно претерпевать глубокую дезаггрегацию на более простые составные части, прежде чем наступит процесс их усвоения и переработка организмом? Этот чрезвычайно интерес-

ный вопрос был поднят Абдергальденом в связи с упомянутым выше его наблюдением и разрешен им же в положительном смысле. Белковые вещества различного происхождения гидролитически расщепляются организмом до конечных форм с тем, чтобы уже из последних создать, синтезировать тот белок, который свойствен природе данного индивида.

Процесс гидролитической дезагрегации белка начинается в желудке под одновременным влиянием соляной кислоты (0,2—0,3%-ный раствор) и диастатических ферментов: пепсина и химозина (сычужок). Здесь белок переходит в растворимые свои формы — альбумозы и пептоны. Для дальнейшего, более глубокого расщепления нужны другие, иные условия, которые и имеются, когда подвергнутая первому химическому воздействию пища перемещается в верхней отдел тонких кишок, где встречает уже щелочную среду (отвечающую 0,4—0,5%-ному раствору соды) сока панкреатической железы и кишечного сока. Эти щелочные соки вместе со своими ферментами, трипсином и эрепсином, совершают главную и окончательную аналитическую работу дробления протеинового вещества до простейших элементарных его звеньев. То, что не успевает сделать с белком в верхних отделах тонких кишок трипсин, то с успехом совершает в нижнем их отделе эрепсин; работа одного из них дополняется работой другого. Щелочная реакция поддерживает нормальную деятельность этих важных ферментов. Эрепсин тем отличается от трипсина, что он может разлагать до аминокислот только альбумозы и пептоны, тогда как первый и более сложные белки доводит до конечных стадий распада.

Роль ферментов чрезвычайно важна для организмов; если в одних условиях они действуют как катализаторы, дробящим образом на сложную материю, то в других условиях,— например, при сравнительно большой концентрации фермента по отношению к продуктам распада,— он может вызвать и обратную реакцию: синтез белка из имеющихся тут составных частей его, т. е. построить новую конфигурацию белковой молекулы, которая отвечала бы по составу, строению и всем химическим и физическим свойствам характеру белка данного организма. При всей близости своего химического состава (в среднем углерода 53%, водорода 7%, кислорода 22%, азота 16% и серы 2%) белковые тела, имея большой молекулярный вес, способны давать бесконечное число изомерных форм и конфигураций, а потому нет ничего странного в предположении, что не только белки каждой отдельной категории животных строго неидентичны между собой и отличаются особыми проявлениями химизма в протоплазме их клеток, но что и белок человека, исследованный во всеоружии настоящих и будущих, более тонких и чувствительных методов, может оказаться строго индивидуализированным химическим соединением для каждого из нас.

Итак, ферменты являются и разрушающими, и созидающими факторами жизни. Чтобы понять, по какому механизму они совершают свою

изумительную работу, нужно знать ближе их химическую природу. Величайшая задача времени и состоит в выделении ферментов как химических индивидуумов, и в их синтезе. Вопрос этот будет разрешен, что не подлежит сомнению уже потому, что для других веществ, играющих также весьма важную роль в жизни, встречающихся в очень небольших количествах и имеющих целью вызывать возбуждение или раздражение различных органов и желез, вопрос этот для некоторых из них уже разрешен. Такие возбудители получили название гормонов, по Штарлингу. Они возбуждают деятельность нервной системы своим присутствием, находятся постоянно в крови и специфически действуют на некоторые органы. В кровь гормоны поступают внутренней секрецией особых желез — щитовидной, надпочечной и др. Интересно отметить, что панкреатическая железа, исполняя свою главную функцию в выделении пищеварительного сока наружной секрецией, в то же время вырабатывает и гормон, поступающий внутренней секрецией в кровь. Присутствие этого гормона в крови оказывается необходимым, так как он регулирует окислительные процессы в клетках и крови. При заболевании панкреатической железы или искусственном ее удалении понижаются окислительные реакции организма, и сахар появляется в крови. Гормоны по своему химическому составу, по крайней мере те из них, которые были изолированы, гораздо проще построены, чем белки и ферменты. Это — соединения более стойкие, нежели ферменты; они не разрушаются при кипячении их водных растворов.

Гормон надпочечной железы, или иначе адреналин, недавно был получен синтетически. Это — оптически деятельное соединение с левым вращением. Насколько своеобразны и чувствительны отношения организма к химическому строению и даже к конфигурации этого возбудителя, видно из того, что оптический антипод этого гормона, правый адреналин, в 15 раз слабее действует на сокращение сердца и сосудов. Весьма близки, вероятно, к только что упомянутым возбудителям те «дополнительные вещества» нашей пищи, отсутствие которых очень вредно отзывается на здоровье. Такие вещества рассеяны в природе и в ничтожных количествах воспринимаются нами вместе с пищей растительного происхождения.

В процессах распада и синтеза белковых веществ, постоянно и непрерывно совершающихся в клетках, чрезвычайно важную роль играют ферменты, регулирующие главнейшие функции организма в деле питания и созидания постоянно нового пластического материала. В этом непрерывном анализе белкового вещества и избирательном его синтезе из осколков сложного здания белковой частицы в молекулы того же по сущности состава, но с другими соотношениями составляющих его звеньев, обусловливающими многочисленные конфигурации белка, и заключается самая основная функция усвоения пищи вообще. С принципиальной точки зрения нет существенной разницы в созидающей, или синтетической, деятель-

ности растительных и животных клеток. Органические пигменты растений (хлорофилл) и животных (оксигемоглобин), играющие столь исключительно важную роль в жизни, генетически связаны между собой: продукты их распада — филлопорфирин и гематопорфирин — при восстановлении дают одно и то же основание — гемопиррол.

То, что происходит с белками, имеет место и для углеводов и жиров, которые точно так же в кислой и щелочной средах пищеварительных соков под влиянием специально приставленных к ним диастатических ферментов — сахараз и липаз — распадаются до основания, для того чтобы клетки организма могли из обломков углеводов и жиров создать нужный им питательный и пластический материал. Исследования Мунка и других показали, что при усиленном питании жиром последний может отчасти всасываться как таковой, сохраняя свои индивидуальные черты и образуя запасы жирового вещества в теле. При нормальных же условиях питания явление это, по-видимому, не имеет места. Необходимо, однако, заметить, что за несколько лет до исследований Мунка, которые были опубликованы в начале 900-х годов, доктор А. Г. Мамуровский здесь, в Москве, впервые произвел опыты кормления животного не свойственным (чужеродным) ему жиром и убедился, что последний может как таковой отлагаться в запасный фонд жирового вещества в организме. Что отложенный таким образом жир в нужный момент жизни животного должен претерпеть химическое преобразование в жир, более полезный и свойственный данному организму, в этом вряд ли может быть в настоящее время сомнение, на что справедливо указывает Абдергальден.

Если мы спросим, возвращая наше внимание к химической природе белка, осуществлен ли уже его синтез, то должны ответить на это, что пока такого синтеза протеинового вещества, которое во всех своих отношениях вполне напоминало бы естественный природный белок или было бы с ним идентично, мы не знаем. Разрешение этой задачи тесно связано с успехами наших знаний о природе ферментов. Искусственное получение последних и определение их химической природы будет тесно связано с синтезом белка.

Ферменты химически проще сложены, и синтез их — только вопрос времени. Насколько ферменты доминируют в природе и насколько своеобразны и капризны, если можно так выразиться, их взаимоотношения с другими телами, видно, например, из того, что чуть ли не каждому полисахариду необходим специально к нему приспособленный диастатический фермент, чтобы вызвать его гидролиз. То же относится и к взаимодействию ферментов с белковыми веществами. Не только последние, но и более просто составленные пептиды в зависимости от своего строения, отличающегося трудно уловимым признаком, различно относятся к реакции ферментов: одни изомеры ими расщепляются, другие нет. Еще более интересно отношение ферментов к оптически деятельным конфигу-

рациям изомерных соединений. Если последние, в случае, например, полипептидов, построены из таких оптически деятельных аминокислот, которые встречаются в природе, то ферменты разлагают их на составляющие компоненты; если же компоненты полипептида в естественных условиях природы не образуются, то и отсутствует реакция на них фермента. Это доказано на целом ряде примеров многочисленными наблюдениями над отношением оптически деятельных соединений к различным ферментам. «Правые» или «левые» изомерные органические тела не одинаково противостоят агрессивному действию ферментов. Если бы могло случиться такое явление, что к нам на землю попал бы житель другой планеты, на которой естественными силами природы создаются такие белки, с тем же молекулярным весом и строением, как и белки нашего тела, но отличающиеся только иной конфигурацией составляющих их групп, а потому обладающие оптической деятельностью, противоположной нашим белкам, то такой случайный гость земли, несмотря на наличность в его организме многочисленных ферментов, будучи окружен обильной нашей белковой пищей, погиб бы от голода: его ферменты не в состоянии были бы утилизировать белковое вещество, оптическая конфигурация которого противоположна белку его тела.

Гидролиз белковых веществ в пищеварительном тракте животных, как мы видели, представляет процесс по преимуществу чисто каталитический. Нас интересовал вопрос о возможности осуществить каталитическое расщепление протеинов в условиях лабораторного опыта. Белки не находятся в равновесии с продуктами своего распада, и теоретически возможность катализа белков потому не исключалась. Надо было только найти подходящий катализатор, в котором, очевидно, все дело. Имея в руках таковой, можно ускорить достижение равновесия между белком и продуктами его распада и найти условия при слабой, например, концентрации фермента (катализатора), при которых система «белок — продукты распада» оказалась бы «пересыщенной» по отношению к последним. Такие отношения между ферментом и продуктами распада белка и существуют в естественных условиях катализа белкового вещества.

Известно, что кислоты и щелочи также могут быть катализаторами, а особенно благоприятно, как мы видели выше, совместное их действие с органическими ферментами. Сами по себе, взятые в слабых концентрациях, кислоты очень медленно ускоряют гидролитическое расщепление белков; в течение месяцев и годов процесс этот не доходит до конца; даже повышение температуры реакции до 100° мало помогает делу. Так как попытки повести гидролитический распад белковых веществ при возможно малом количестве кислоты казались нам, по многим соображениям, не лишенными интереса, то мы и приступили к осуществлению этой задачи.

В настоящее время, когда хотят гидролизировать белок, то кипятят последний в течение 8—10 час. с большим избытком концентрированной

дымящей соляной кислоты; так и поступали Курциус, Э. Фишер, Абдергальден и другие для получения гидролизатов разнообразных белковых тел. Метод этот общепринят; употребление больших количеств кислот имело свои основания: белки с кислотами дают кислотные альбуминаты, растворимые в воде, а конечные продукты их распада — аминокислоты — также представляют соединения, легко сочетающиеся с кислотами. Отсюда и вытекало представление, что для успешного ведения гидролиза необходимы значительные массы кислоты. Если измерить температуру кипения таких кислотных альбуминатов во время их гидролиза, то оказывается, что она равна 116—118°, и несколько колеблется в ту или другую сторону в зависимости от концентрации образующегося кислотного раствора и находящихся в нем аминокислот.

Желая выполнить гидролитический распад белков в присутствии весьма малых количеств кислот, мы решили испытать, как будет сказываться в этих условиях на течении реакции постепенное повышение температуры. Оказалось, что уже незначительное повышение температуры сильно ускоряет процесс гидролиза, откуда следовало, что температурный коэффициент этой реакции очень велик. Этим и был решен вопрос о гидролизе слабыми кислотами белковых веществ. Достаточно нагреть тот или иной белок или альбуминоид с 4, 2, 1 или даже 0,5%-ной водной соляной кислотой (так же действует органическая муравьиная кислота) до 140—150°, чтобы в зависимости от характера белка в более или менее скором времени (3—6 час.) наступил полный гидролиз и получился абиуретовый гидролизат, не дающий уже характерной для альбуминов, пептонов и сложных полипептидов биуретовой реакции. Еще быстрее протекает гидролиз всех протеинов при температуре 180°, и в этом случае для всех белков и альбуминоидов нагревание достаточно производить в течение 1—3 час.

Если столь слабыми концентрациями (0,5—1%) соляной кислоты можно осуществить полный гидролиз белка в столь короткий промежуток времени, то в характере и механизме самой реакции не может быть сомнения: гидролитическое расщепление белка на отвечающие ему аминокислоты есть, следовательно, реакция каталитическая, а потому имеются все основания устранить большие массы минеральных кислот при процессе расщепления белков и пользоваться лишь слабыми растворами, но при более повышенной температуре. Повышая температуру реакции на 100° выше той температуры, при которой происходит гидролиз в теле животного, можно, как оказывается, без совместного действия двух катализаторов — соляной кислоты и фермента, а лишь одним присутствием первой достичь совершенно такого же результата. Таким образом, разъясняется и роль самих ферментов, как катализаторов, понижающих температуру реакции и ускоряющих достижение равновесия между белком и продуктами его распада в естественных условиях пищеварения.

Катализ белковых веществ, проведенный в наших условиях, можно

применить и к исследованию химического состава целых организмов. Все тело животного переходит в раствор и дает в результате разнообразную смесь аминокислот и других соединений более простого состава, которые образуются в конечном итоге каталитического расщепления всех органов животного и всех дериватов его белка: альбумин, глобулины, фибрин, гемоглобин, нуклеопротеиды, коллаген и кератины — все это с необычайной легкостью переходит в раствор. В нерастворимом состоянии остаются только такие осколки взятого в катализ организма, как жирные кислоты (пальмитиновая и стеариновая) и холестерин. Если костная система подвергаемого катализу животного сильно развита, то необходимо брать несколько бóльшие концентрации соляной кислоты. В этих случаях достаточна 4%-ная соляная кислота, при употреблении которой вся костная система животного переходит в раствор, и остается лишь незначительный остаток зольных нерастворимых частей организма.

Подобно тому как при исследовании минерала сложную породу вносят в запаянную трубку с избытком серной или другой кислоты и нагревают до высокой температуры для того, чтобы дезаггрегировать исследуемый объект на составляющие его части и произвести анализ его элементов, так и здесь, при несколько повышенной температуре, лучше всего в автоклаве, мы дезаггрегируем сложный состав всего тела животного и дробим его на те многочисленные звенья более простых органических и неорганических соединений, которые в свое время послужили для образования всех необходимых ему органов и создания в целом его тела.

Исследование той многообразной смеси органических и минеральных соединений, которая возникает при таком дроблении целых организмов, представляет большой интерес, но в то же время и большие трудности в изолировании отдельных химических индивидуумов, встречающихся иногда в ничтожно малых количествах.

Задача полного и всестороннего исследования, или анализа, такого «животного» катализата обусловлена, по самой природе образующихся здесь соединений, трудностями, несомненно во многом превышающими анализ, например, урановой руды с извлечением из нее солей радия.

Проследить все звенья, вступающие в связь для образования такого сложного органического субстрата, как белок, и количественно учесть их, не пропустив тех, которые входят в состав белка, быть может, в весьма небольших количествах, я думаю, представляет не менее трудностей, чем уловить все переходные формы радиоактивного распада от урана до свинца включительно.

Здесь перед вами находятся катализаты разнообразных белковых тел: альбуминоидов (шелка, пера и рога), а также целых животных организмов (мышь, лягушка, налим, морская свинка) и отдельных органов (сердце теленка) [161]. Что тут процесс распада дошел до конца, видно по отсутствию биуретовой реакции для наших катализатов, тогда как домини-

рующее преобладание в них аминокислот, как конечных звеньев протеинового расщепления, легко констатируется реакцией с «нингидрином» [162]. Не останавливаясь за неимением времени на многих сторонах вопроса, возникающих при изучении получающихся по нашему методу катализатов, упомяну лишь, что нельзя было не обратить внимания на то, как будет отражаться на живом организме введение в его кровь той разнообразной смеси аминокислот и других продуктов распада, которые имеются в катализате, полученном от целого животного. Такой опыт был произведен по моей просьбе в Институте общей патологии Высших женских курсов в Москве доктором Ф. А. Андреевым. Не входя в подробности, отмечу только, что введение катализата, полученного гидролизом мыши, в *Arteria femoralis* собаки вредного действия не обнаружило. Катализат, нейтрализованный содой, в концентрации физиологического раствора вводился несколько раз по 10 *мл* в течение одного опыта. Интоксикации не наблюдалось, кровяное давление и дыхание оставались нормальными. При повторных введениях под кожу и непосредственно в кровь явлений нарастающей чувствительности (анафилаксии) также не наблюдалось. Теоретически такого результата можно было ожидать ввиду полной стерильности и, что особенно важно, полного отсутствия переходных форм белкового расщепления — пептонов, а также ферментов и токсинов в получаемых нами катализатах.

Еще и другие вопросы возникают в связи с предметом моего доклада, и один из них о том, возможно ли нашими катализатами поддержать жизнь организма, опираясь на синтетическую деятельность его клеток.

МЕТАЛЛИЗИРОВАНИЕ ОРГАНИЗМОВ

Природа, № 8—9, 63—70, 1922

Явление, с которым знакомлю в настоящем очерке читателей, было открыто мною при исследовании химического состава живого вещества организмов.

Рассматривая каждый живой индивидуум как сложную комплексную систему и желая точно установить стехиометрические отношения, в которых простые тела соединяются между собою для образования всех организованных элементов живого вещества, мне пришлось иметь дело с разными организмами, по возможности незначительного размера и веса, так как при химическом анализе их надо было пользоваться теми испытанными методами, которые обыкновенно применяются при определении количественного состава органических соединений, когда навеска вещества берется в несколько десятых грамма.

Живой организм есть сложная гетерогенная многофазная система и взятый в целом не подвергался изучению в смысле его количественного состава, а между тем вопросу этому следует отвести некоторое внимание и решить, насколько живое вещество всех организмов имеет один и тот же состав, или этот состав колеблется в определенных пределах для организмов, принадлежащих к разным типам животного царства, и как изменяется этот состав в одном и том же классе животных; остается ли он постоянным для живых индивидуумов одного и того же рода, вида, или даже для одного и того же вида могут быть наблюдаемы колебания в количественных соотношениях его элементов в зависимости от различных стадий превращений этого вида.

Всякий живой организм представляет определенное сочетание клеточных элементов; последние же, по-видимому, не что иное, как химические соединения комплексного характера с большим запасом заложенной в них энергии: некоторые формы углеродистых соединений в живом организме можно даже сравнивать со взрывчатыми веществами. Гармоническое течение химических процессов в этих комплексных соединениях обусловливает как жизнь отдельной клетки, так и сообщества их в едином государстве клеток, т. е. организме.

Вода в организме является необходимой средой для него: в жизненных проявлениях своих он постоянно испытывает ассоциирующие, диссоциирующие и электролитические процессы, протекающие под влиянием воды, в столь большом и необходимом для жизни количестве пропитывающей всю массу живого вещества, а потому воду, или влагу, организма надо рассматривать как существенную часть живого тела, ибо только при определенном насыщении ею организма нормально протекают биохимиче-

ские процессы в нем. Таким образом, в живом организме вода не отделима от органической и минеральной массы его; она составляет одну из постоянных и важных интегральных частей его, а потому правильное понятие о химическом составе живого вещества мы можем получить только при исследовании целого организма, как он есть.

До сих пор главное внимание физиологов, биологов и химиков привлекал химический состав отдельных органов животных и человека, исследуемых в безводном, сухом состоянии. Высушивание же органа или какой-нибудь части его требует принятия особых предосторожностей, дабы вместе с влагой не испарялись те или иные органические, легко летучие и газообразные, содержащие азот и серу соединения. Применяемые предосторожности, по-видимому, недостаточны, и вместе с парами воды уносятся адсорбированные животной тканью летучие органические и металлоорганические соединения. При исследовании химического состава живого вещества могут быть применены два метода: непосредственно вводить в анализ целый организм, или предварительно его гидролизировать каталитическим расщеплением слабой минеральной кислотой при повышенной температуре, и в полученном уже гидролизате, представляющем простые химические формы, взаимодействием которых построен был пластический материал живого вещества, вести учет всем составным частям его.

Первый метод ограничивает исследование в том смысле, что позволяет брать в работу только те организмы, масса которых не велика и колеблется в небольших пределах от 0,1 и до 1 *г* или несколько больше.

В предпринятой работе я остановился пока на первом методе, а из животных прежде всего обратил внимание на насекомых и в первую очередь взял объектом исследования пчелу, незначительный вес и объем которой дают возможность при определении углерода, водорода и азота взять в трубку для сожжения несколько экземпляров, удобно помещающихся в длинной и достаточно широкой платиновой лодочке.

С этого насекомого начать исследование было удобно еще и потому, что отдельных особей пчел различного возраста, поколения и природного своего назначения, во всех стадиях своего развития, охотно выразил желание мне доставлять с Измайловской пасеки под Москвой наш известный зоолог и исследователь биологии пчелы Г. А. Кожевников, близко заинтересовавшийся задуманной мною работой. Считаю необходимым пояснить в изложенных выше строках задачи и цели предпринятого исследования, так как только работа в указанном направлении привела меня к открытию металлизирования организмов, сделанному, так сказать, по пути, вне предположений о возможности подобной металлизации в условиях предстоящих опытов.

Определение азота в органических соединениях совершается по двум испытанным методам: первый — классический способ Дюма, состоящий в

том, что анализируемое тело сжигается с избытком окиси меди, принимая меры, чтобы весь азот выделился в элементарном состоянии без примеси к нему окисленных форм азота. Сжигание производится в приборе, из которого угольной кислотой вытеснен весь воздух и из которого азот, освобожденный из органического вещества, вытесняется в газообразном состоянии той же угольной кислотой в эвдиометр с раствором едкого кали, где и измеряется полученный объем азота. Второй способ разработан Кьельдалем: азот определяется в виде аммиака, всегда образующегося при полном сгорании большинства азотсодержащих органических соединений при нагревании их с крепкой серной кислотой; окисление углерода и водорода происходит за счет кислорода серной кислоты. Что же касается азота, то он в этих условиях не выделяется ни в свободном состоянии, ни в окисленных формах своих, но всегда остается в соединении с водородом в виде аммиака, связанного серной кислотой. Действием щелочи на образовавшийся сернокислый аммоний вытесняется аммиак, который и определяется как таковой, а найденное количество аммиака перечисляется на азот.

Хотя большинство азотистых органических соединений при сжигании их мокрым путем серной кислотой и выделяют азот в виде аммиака, тем не менее есть исключения и по отношению к некоторым углеродистым веществам, содержащим азот в окисленной или конденсированной форме, например, к нитросоединениям, нитрозо-, азо-, диазосоединениям и гидразопроизводным не может быть применим кьельдалевский способ определения азота, так как не весь азот их превращается в аммиак.

Принимая во внимание, что этот метод, несмотря на простоту и удобства в манипулировании, не имеет универсального приложения, я предпочел произвести первые определения азота в живом организме по методу Дюма, действительно универсальному и более надежному, так как, пользуясь им, и с малыми навесками вещества можно получать точные результаты.

Опишу более подробно одно из определений азота в пчеле по методу Дюма, которое привело меня к открытию явления металлизации и к дальнейшим работам в этом направлении. Для анализа пчела помещалась в платиновую лодочку и засыпалась избытком мелко истолченной окиси меди; платиновая лодочка вводилась в трубку для сожжения, соответственным образом подготовленную и, по вытеснении из нее воздуха угольной кислотой, производилось сожжение; выделяющийся азот током угольной кислоты вытеснялся в эвдиометр, где и измерялся его объем.

Если трубку не подготовлять для следующего анализа нагреванием ее в струе кислорода для окисления восстановившейся окиси меди и платиновую лодочку вынуть из прибора, то оказывается, что под слоем частью восстановившейся и невосстановившейся окиси меди находится организм,

в данном случае пчела, в металлизированном виде, сохранивший вполне свою величину, форму и все морфологические признаки.

Ближайшее исследование такой металлизированной пчелы показало, что весь организм ее покрыт тонким слоем металлической меди, и в общем получается впечатление, что имеем дело с пчелой, очень искусно сделанной из металла или как бы отлитой из меди или бронзы. Разламывая тело такой металлизированной пчелы, замечаем, что органическое вещество ее не все сгорело, что под медным покровом сохранилась несожженной углистая масса, представляющая собою продукт сухой перегонки, весьма напоминающий кокс. Это и есть в действительности коксовый остаток организма. Таким образом, металлизированная пчела представляет обуглившуюся массу, сохранившую первоначальную внешнюю форму живого организма, покрытую слоем металла. Кроме углерода и малых количеств водорода, в углистой массе этой содержится еще азот.

Ряд опытов, произведенных над пчелами и другими насекомыми, живыми их личинками и куколками бабочек, показал, что во всех случаях наблюдается одна и та же картина. Подвергнутые сожжению с окисью меди в атмосфере угольной кислоты все организмы сохраняют вполне свой вид и форму, покрываясь слоем металла.

Для того чтобы количественно учесть весь углерод, водород и азот в живом организме, необходимо было металлизированный объект подвергнуть еще вторичному сожжению, предварительно разрушив его растиранием в тонкий порошок в агатовой ступочке с окисью меди.

Процентное содержание главных органических элементов находится, таким образом, двумя последовательными сожжениями как для углерода и водорода, так и для азота. Интересно было узнать, сколько в металлизированном остатке организма находится еще углерода, водорода и азота. Вторичные сожжения этих остатков и ответили на этот вопрос.

Углерода содержится в них 36,89%; водорода 1,74% и азота 2,68%, а всего органических элементов металлизированный объект содержит 48,40%. Остальное приходится на минеральный остов или зольную часть живого организма и на металл (медь). На зольную часть в металлизированном организме приходится 9,5%; не больше, во всяком случае, для всех исследованных объектов, чем 10%.

Таким образом, на всю массу металлизированного организма коксовый остаток его и зольная часть составляют 58,40% (48,40 + 10), а, следовательно, на долю металла (меди) приходится 41,60% (100 — 58,40).

Отсюда видно, что слой меди в металлизированном организме не является слишком тонким и по массе своей занимает значительную часть металлизированного объекта.

Если сравнить, например, вес металлизированной пчелы с весом ее тела в сухом его состоянии, то оказывается, что металлизированный объект имеет вес, равный 71,9% от веса пчелы в обезвоженном ее виде.

Как было уже мною упомянуто, металлизированный организм сохраняет все внешние морфологические свои признаки и особенности. Наружный скелет организма, состоит ли он из слоя хитина, как у всех суставчатоногих и, в частности, у насекомых, или из органического безазотистого материала, как у растений, одинаково хорошо, в испытанных пока случаях, покрывается слоем меди при высокой температуре в отсутствие свободного кислорода воздуха.

На металлизированном насекомом ясно видны голова, грудь и брюшко, пара усиков и ротовые органы. Отчетливо видна грудь, состоящая из трех члеников, три пары ног и крылья, прикрепленные к груди,— все это сохраняется в металлизированном виде. Крылья, представляющие хитиновые пластинки с системой жилок, например у пчелы, хорошо сохраняются в металлизированном состоянии со свойственными им более детальными морфологическими признаками. Как известно, стяжки, или усики, представляют по своей форме у насекомых чрезвычайное разнообразие, и они, покрываясь металлом, сохраняют свойственное им строение, являясь то нитевидными, то щетинкообразными, пилообразными, то булавовидными.

Стройная, удлиненная личинка плавунца (*Dytiscidae*) с его большой головой, короткими усиками и характерными серповидными челюстями, с глазными впадинами и лобными дугами, с тремя парами хорошо развитых, покрытых волосками ног — все эти морфологические элементы при металлизировании насекомого остаются покрытыми металлом и дают впечатление изваянного из меди организма.

Не только большие насекомые, разные виды жуков, весом в один или больше граммов, прекрасно металлизируются в указанных мною условиях, но и весьма малые экземпляры их, величиной в булавочную головку, взятые из коллекций, дают отчетливую картину естественного своего вида в металлизированном состоянии.

Верхние покровы у некоторых жуков имеют очень красивый рисунок, и последний сохраняется в выгравированном виде со всеми характерными своими особенностями в металлизированном объекте.

Покрытие металлом настолько равномерно и совершенно, что производит впечатление, будто организм в качестве отрицательного электрода был погружен в гальванопластическую баню и покрылся металлическим равномерным слоем.

Может ли растительная ткань так же быть металлизированной, как животная на приведенных примерах? Благодаря любезности Л. М. Кречетовича я получил от него ость цветочной чешуи ковыля (*Stipa sp.*), представляющую очень нежное образование с весьма тонким стержнем, усеянным тончайшими нитями. После произведенного опыта стержень и нити оказались металлизированными, сохранив в совершенстве свой вид. Я нарочно остановился на таком нежном растительном органе, чтобы убе-

диться, может ли процесс металлизации распространяться и на растительную ткань так же хорошо, как это имеет место для ткани животной. Могу отметить только несколько большую хрупкость металлизированной растительной ткани.

Медь, отложенная в металлизированных организмах, принимает внешнюю форму, не соответствующую ее химической природе, тем формам ее, в каких встречается она в самородном состоянии. Здесь мы имеем как бы псевдоморфозу меди по организму, но такая псевдоморфоза не имеет ничего общего с материалом, в форму которого она отлилась. Тут нет аналогии, например, с бурым железняком, выкристаллизовавшимся кубиками пирита, когда мы имеем дело с псевдоморфозой химической. В описанном же мною явлении скорее должно видеть аналогию с менее часто встречающимися в природе случаями псевдоморфозы механической, когда она по своему химическому составу не имеет ничего общего с тем минералом, форму которого приняла (кристаллы кварца по известковому шпату).

Мы можем, таким образом, говорить: псевдоморфоза меди или другого металла по пчеле, по плавунцу, по такому-то насекомому или иному организму.

В чем же состоит процесс металлизации организмов, каков химизм и механизм его? Вероятно, дело происходит таким образом, что при высокой температуре, по мере поднятия ее до 400—500°, окись меди, сублимируясь, проникает в поверхностный слой органической ткани, минерализует ее, постепенно замещая органические элементы этой ткани, которые и сгорают за счет ее кислорода, оставляя вместо себя восстановленную до металлического состояния проникшую в них окись меди.

Имеем ли мы здесь дело с явлением адсорбции твердой фазы окиси меди твердой же фазой органической ткани животного, подобно тому, как, по известным и весьма интересным опытам М. А. Ильинского, происходит окраска твердой фазой красителя твердой фазы волокна, когда последнее легко и быстро адсорбирует нерастворимый в воде пигмент, или механизм металлизации протекает иначе,— об этом пока трудно судить вполне определенно. Можно, однако, сказать, что металлизация имеет место при температуре, лежащей выше 250°, так как окисью серебра, которая вполне диссоциирует при этой температуре, металлизировать, как я убедился, нельзя.

Можно сделать еще такое предположение: медь, восстановленная из окиси за счет первых пирогенетических газообразных продуктов, возникающих при начале разложения организма, начинает испаряться и пропитывает парами своими верхние покровы всего организма, облекая его в металлическую оболочку или футляр, защищающий коксовый остаток организма от соприкосновения с окисью меди.

Описанные в настоящем очерке явления заслуживают, мне кажется, некоторого интереса и внимания; они побуждают меня найти подходящие

условия для металлизирования организмов большего размера, чем насекомые. Теоретически рассуждая, нет препятствий к тому, чтобы в соответствующей обстановке эксперимента возможно бы стало металлизировать большое какое-нибудь животное или даже труп человека.

Металлизированных насекомых можно сравнить с ископаемыми их экземплярами, найденными в виде отпечатков в древних и позднейших геологических отложениях. Таких минерализированных отпечатков насекомых, как известно, довольно много было найдено в отложениях третичной эпохи.

Но эти палеонтологические находки, по понятным причинам, менее совершенны по своему габитусу, чем описанные мною организмы металлизированные.

Найденный мною метод металлизации организмов обещает, как мне кажется, найти себе приложение в научно-технической практике; он поможет данный редкий или вымирающий в нашу эпоху вид организма сохранить на будущее время не в его первоначальном естественном виде, но в виде фотографически верной и по объему одинаковой псевдоморфозы меди по этому организму, более прочной и более стойкой, чем высохшие органические формы наших коллекций.

О СВЯЗИ МЕЖДУ КАТАЛИТИЧЕСКИМ И ФЕРМЕНТАТИВНЫМ РАСЩЕПЛЕНИЕМ БЕЛКОВ

Совместно с В. С. САДИКОВЫМ

Bioch. Z., 137, 401—404, 1923 [163]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Осуществление полного гидролиза белковых тел достигается длительным кипячением с концентрированными кислотами или со слабыми кислотами и щелочами в условиях биологических температур при участии ферментов.

Однако можно расщепить большинство белков до абиуретовых продуктов в течение короткого времени с помощью разбавленных кислот и без участия ферментов, если проводить опыт при температуре 150—180°. Этот вид расщепления, при котором количество гидролизующих агентов невелико и они действуют в какой-то степени каталитически, как это имеет место при ферментативном расщеплении, назван нами катализом белков.

В настоящее время установлено, что продукты такого каталитического расщепления значительно отличаются от продуктов обычного гидролиза. В последнем случае образуются аминокислоты — основные элементы молекулы белка; в первом же имеет место образование более сложных соединений ангидридного характера, которые образуют промежуточную ступень между аминокислотами и сложными кольчатыми системами из нескольких дикетопиперазиновых или пептиновых колец.

Поэтому существенно было бы выяснить, образуются ли при чисто ферментативном расщеплении различных протеинов такие же ангидриды, как при катализе. На этот вопрос можно было ответить путем проведения полного ферментативного расщепления белка, например казеина или желатины, и определения, по возможности, количественного содержания в гидролизате ангидридов, т. е. приняв во внимание выходы в эфирных, этилацетатных и хлороформенных экстрактах.

Так как собственно количественного метода для определения числа отдельных фракций, получающихся при катализе протеинов, еще не выработано, то мы должны были ограничиться приблизительной оценкой их, которая может иметь лишь ориентировочное значение.

В этих опытах мы употребляли вместо соляной кислоты 1%-ную фосфорную, так как ее легче удалить из катализата; как мы и предполагали, она оказывает значительно более слабое влияние на ангидриды по сравнению с соляной кислотой, которая в процессе катализа обусловливает частичное, правда, очень слабое, вторичное расщепление ангидридов с образованием свободных аминокислот.

Опыт 1 (желатина)

а) 50 *г* желатины были нагреты с 500 *мл* 1%-ной фосфорной кислоты в автоклаве при 180° в течение 3 час. Катализат был окрашен лишь в слегка желтый цвет. Фосфорная кислота удалялась известью. Биуретовая реакция была отрицательной. Трикетогидринденовая реакция очень слабая. При кипячении с гидратом окиси меди катализат окрашивается в синий цвет, что указывает на присутствие аминокислот. После упаривания катализата образуется сироп, почти нацело растворимый в спирте. Спиртовый раствор после выпаривания и растворения остатка в воде, вместо характерного для аминокислот фиолетового, дает с нингидрином вишнево-красное окрашивание; он восстанавливает раствор азотнокислого серебра, обладает необычайно горьким вкусом и, что казалось особенно странным, дает с гидратом окиси меди не синюю, а зеленоватую окраску. Из кислого раствора катализата ангидриды экстрагировались эфиром, этилацетатом и хлороформом.

б) 50 *г* желатины, «полностью расщепленной» пепсином, трипсином и эрепсином (препарат по Абдергальдену, фабрики Калле), были растворены в 500 *мл* 1%-ной фосфорной кислоты и проэкстрагированы эфиром, этилацетатом и хлороформом. После исчерпывающей экстракции оставшийся раствор нагревался в течение 3 час. при 180°, а затем снова подвергался экстракции теми же растворителями.

Мы нашли в экстрактах следующие количества ангидридов:

	До катализа, %	После катализа, %
Эфирная вытяжка, кристаллы	0	2,3
Эфирная вытяжка, сироп	0,2	1,1
Этилацетатная вытяжка	7,2	7,9
Хлороформенная вытяжка	0,3	0
Всего	7,7	10,3
	18%	

При ферментативном расщеплении желатины в основном образуются ангидриды, переходящие в этилацетат, всего в количестве 7,7% от общего количества гидролизованной желатины. После нагревания в автоклаве образуется еще 10,3% ангидрида.

Абиуретовое ферментативное расщепление приводит к «ферментолизату», который представляет сравнительно сложную смесь аминокислот,

ангидридов и полипептинов; эти последние расщепляются в автоклаве дальше с образованием более простых пептинов и аминокислот. В общем ферментолизат и катализат белков, по-видимому, имеют аналогичный состав.

Опыт 2 (казеин)

а) 50 *г* казеина нагревались 3 часа с 1%-ной фосфорной кислотой при 180°. Почти все перешло в раствор. Катализат окрашен в слабо-желтый цвет и не дает биуретовой и нингидринной реакций. Милонова реакция положительная. В эфир переходит около 13% подвергнутого каталитическому расщеплению казеина, в этилацетат — 9,2%, в хлороформ — 1,4%.

После удаления из катализата фосфорной кислоты остается сироп, в значительной степени растворимый в спирте — примерно до 68%.

Эфирная, этилацетатная и хлороформенная вытяжки не дают реакции на аминокислоты. Спиртовый экстракт дает с нингидрином вишнево-красное, а не фиолетовое окрашивание. Только одна фракция, а именно не растворимая в спирте, показывает характерную нингидринную реакцию и дает синее окрашивание с гидратом окиси меди. По самому приблизительному подсчету в катализате казеина содержится не свыше 10% аминокислот.

б) Чтобы ответить на вопрос о влиянии продолжительности катализа и концентрации кислоты, мы провели одночасовой катализ с 1%-ной и 10-часовой с 4%-ной фосфорной кислотой.

Следующая таблица показывает выходы вещества (в процентах) в отдельных экстрактах:

	Условия катализа		
	1 час 1%-ная H_3PO_4	3 часа 1%-ная H_3PO_4	10 часов 4%-ная H_3PO_4
Эфирная вытяжка: кристаллы	0,3	2,2	0,8
сироп	6,7	11,0	6,0
Этилацетатная вытяжка	10,4	9,2	7,2
Хлороформенная вытяжка	2,5	1,4	1,3
Всего	19,9	23,8	15,3

Уже при одночасовом катализе с 1%-ной кислотой общий выход ангидридов составляет около 20%. При трехчасовом катализе увеличивается эфирная фракция, но уменьшается хлороформенная; общий выход повышается до 24%. При более продолжительном катализе и применении более сильной кислоты общий выход падает до 15%.

Несомненно, здесь имеет место вторичное разложение образовавшихся

ангидридов, а не накопление последних, что происходило бы в том случае, если бы под действием кислоты и нагрева ангидриды образовывались бы вторично из аминокислот.

Большого выхода ангидридов можно достигнуть путем «фракционированного катализа», нагревая протеины несколько раз в течение непродолжительного времени с кислотой и извлекая каждый раз катализат экстрагирующими средствами. Этот способ мы намерены использовать для исследования катализатов различных протеинов.

в) 50 *г* ферментированного гидролизата казеина растворяли в 1%-ной фосфорной кислоте и экстрагировали эфиром, этилацетатом и хлороформом; затем остаток катализировали в течение 3 час. и снова экстрагировали. Приведенная ниже таблица показывает выходы ангидридов (в процентах).

	Ферментированный гидролизат казеина		Неферментированный катализат казеина
	до катализа	после катализа	
Эфирная вытяжка:			
кристаллы	0	0	2,2
сироп	0,7	3,8	11
Этилацетатная вытяжка	6,4	5,2	9,2
Хлороформенная вытяжка	0	0	1,4
Всего	7,1	9,0	23,8
	16,1%		

При ферментативном расщеплении казеина, так же как и при кислотном катализе, образуются ангидриды, представляющие промежуточные ступени между высшими полипептинами и аминокислотами. Ферментативное расщепление, однако, не полно, так как последующий катализ освобождает еще новые количества ангидридов. Доказательство того, что аминокислоты образуются из ангидридов, можно усмотреть в уменьшении величины общего выхода ангидридов после катализа ферментированного казеина по сравнению с количеством их при катализе белка без предварительной обработки ферментом. Ферментативное расщепление и кислотный катализ белков представляют химические процессы, протекающие аналогично.

12 февраля 1923 г.

О ГИДРОЛИЗЕ БЕЛКОВ РАЗБАВЛЕННЫМИ КИСЛОТАМИ

Совместно с В. С. САДИКОВЫМ

Bioch. Z., 138, 156—160, 1923[164]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Гидролиз белков в пищеварительном тракте животных по своему характеру представляет каталитический процесс. Нас интересовал вопрос возможности осуществления каталитического расщепления протеинов чисто химическими средствами.

В первую очередь речь шла о подборе соответствующего катализатора, действие которого было бы очевидным, или же об изменении условий действия кислот и щелочей при гидролизе. В обоих случаях казалось возможным ускорить установление момента равновесия между протеином и продуктами его расщепления в том случае, если в системе белок — продукты распада преобладают последние. Разбавленные кислоты и щелочи могут служить катализаторами, и их действие имеет, по-видимому, преимущества по сравнению с ферментами. Сильно разбавленные кислоты очень слабо ускоряют гидролиз белков, и он продолжается в течение нескольких месяцев и даже лет.

Так как попытки проведения гидролитического расщепления протеинов с возможно малым количеством кислоты представляют интерес с разных точек зрения, то мы и решили подвергнуть этот вопрос тщательному исследованию.

Как известно, обычный метод гидролиза заключается в том, что белок обрабатывают избытком концентрированной соляной кислоты до исчезновения биуретовой реакции в течение 16—24 час. и более. Для полного расщепления белка 25—30%-ной серной кислотой также необходимо длительное кипячение. Так поступали еще совсем недавно Э. Фишер, Э. Абдергальден, Т. Осборн и другие при гидролизе различных протеинов. Этот метод получил всеобщее распространение. Применение столь большого количества кислоты имеет свои основания: белки дают с кислотами растворимые в воде альбуминаты кислот, а конечные продукты гидролиза, аминокислоты,— продукты соединения с кислотами, также растворимые в воде. Отсюда понятно господствующее мнение, что гидролиз может быть успешно осуществлен только с большим количеством кислоты. Если определить температуру кипения растворов таких кислотных альбуминатов во время гидролиза, то оказывается, что она лежит между 116 и 118°, колеблясь в некоторых пределах в сторону уменьшения или увеличения, в зависимости от концентрации образующегося кислого раствора и от количества кислоты в нем.

Намереваясь провести гидролитическое расщепление белков в присутствии очень небольшого количества кислоты, мы решили исследовать, какое влияние оказывает постепенное повышение температуры на процесс гидролиза. Оказалось, что даже незначительное повышение температуры ведет к значительному ускорению процесса, т. е. температурный коэффициент его высок. Тем самым был решен вопрос о гидролизе белков разбавленными кислотами, но при более высокой температуре. Было найдено далее, что для достижения полного гидролиза и получения абиуретового гидролизата достаточно нагреть белок с 4, 2, 1 и даже с 0,5%-ной соляной кислотой до 140—150° в течение 3—6 час. (в зависимости от характера белка или склеропротеина).

Еще быстрее проходит гидролиз при 180°; в некоторых случаях достаточно 1—3-часового нагревания для достижения полного распада. Если принять во внимание, что полный гидролиз белка достигается столь разбавленной соляной кислотой (0,5—1%) и в течение такого короткого промежутка времени, то станет очевидным, что о механизме реакции не может быть двух мнений: гидролитическое расщепление белковых веществ представляет каталитическую реакцию. Мы имеем, следовательно, все основания отказаться при гидролизе белков от применения больших количеств минеральных кислот и пользоваться разбавленными кислотами, но при более высокой температуре.

Таким образом, обычные результаты гидролиза могут быть получены при проведении его с небольшими количествами минеральных кислот, без участия ферментов, но при температурах, превышающих температуру тела животного на 100—140°. Катализ белков в предлагаемых нами условиях может найти применение при исследовании химического состава целых организмов. Тела животных полностью переходят в раствор, образуя при этом смесь аминокислот и других соединений, представляющих конечные продукты распада всех органов животного и, следовательно, всех протеиновых веществ, входящих в их состав. Все части животного с необычайной легкостью переходят в раствор, а на поверхности плавают нерастворимые продукты расщепления — жирные кислоты, жиры, холестерин и др.

При катализе животных с сильно развитой костной системой необходимо применять несколько большее количество соляной кислоты. В этих случаях пригодна 4%-ная соляная кислота; при этом скелет животного также переходит в подавляющей части в раствор, оставляя небольшой остаток нерастворенных минеральных составных частей тела животного.

Как при исследовании минералов последние нагреваются в запаянной трубке с избытком серной кислоты для разложения сложных соединений на простые компоненты, доступные для анализа, так и в нашем случае удается повышением температуры, лучше всего в автоклаве, достигнуть дезагрегирования сложных по своему составу тел животных и разложить последние на те многочисленные «кирпичики» органического и неоргани-

ческого характера, которые являются основными элементами каждого органа и всего организма животного в целом.

Исследование смеси соединений, которая получается при таком расщеплении целых организмов, представляет большой интерес; одновременно следует отметить, что выделение из этой смеси отдельных, часто очень небольших, количеств химических индивидуумов связано с большими трудностями.

Мы убедились далее, что полный гидролиз белков может быть проведен и муравьиной кислотой, если применять последнюю в большей концентрации. 10%-ная муравьиная кислота расщепляет в автоклаве при 180° такие вещества, как рог, перья, коллаген, казеин, фибрин крови лошади. Яичный альбумин значительно более устойчив, так как даже после шестичасового нагревания не весь переходит в раствор, и гидролизат дает еще слабую биуретовую реакцию; только при применении 50%-ного раствора муравьиной кислоты можно достигнуть при этой температуре полного растворения продуктов гидролиза.

Уксусная кислота также может употребляться для гидролиза, например, желатины, но, вместо трехчасового действия муравьиной кислоты, для достижения той же степени распада с уксусной кислотой необходимо шестичасовое.

Гидролиз разбавленными кислотами в автоклаве имеет еще одно преимущество: получающиеся гидролизаты совершенно бесцветны или окрашены только в очень слабо-желтый цвет. При этих условиях гидролиза не имеет места образование гуминовых веществ, в то время как при гидролизе сильно концентрированными кислотами гидролизаты всегда бывают окрашены в темный цвет и всегда выпадает черный осадок продуктов разложения. Только гидролизаты целых организмов окрашиваются в темный цвет и после обработки эфиром оставляют остаток серовато-коричневого тона, состоящий преимущественно из минеральных веществ наряду с органическими примесями. Эти органические вещества, вероятнее всего, представляют продукты расщепления углеводных групп протеинов организма.

Ниже приводим примеры гидролиза целых организмов.

1. Мышь весом 15 *г* гидролизовалась в автоклаве 150 *мл* 1%-ной соляной кислоты в течение 2,5 час. при 174°. Жирные кислоты вместе с другими нерастворимыми продуктами расщепления были экстрагированы эфиром; сухой остаток органических минеральных веществ, весивший 0,242 *г*., после прокаливания дал 0,1466 *г* золы. Все остальные продукты расщепления оставались в растворе. Если пользоваться для проведения такого гидролиза 10%-ной муравьиной кислотой и нагревать в течение 3 час. до 180°, то вес органо-минерального остатка после обработки эфиром составляет только 0,0036 *г*. Дальнейшие опыты должны выяснить причину указанной выше разницы в весе остатков.

2. Морская свинка весом 543,5 *г* гидролизовалась 1000 *мл* 1,5%-ного раствора соляной кислоты в течение 3 час. при 180°. Нерастворимый остаток экстрагировался петролейным эфиром; после удаления растворителя оставалось 43,2 *г* (жир, жирные кислоты, холестерин). С целью омыления находящихся здесь жиров весь остаток обрабатывался при нагревании щелочью; кислоты высаживались из щелочного раствора и перегонялись в вакууме. Получено 33,5 *г* жирных кислот; они были совершенно бесцветны и затвердевали в кристаллическую массу.

3. Кролик весом 1899,5 *г*, вода (2000 *г*) и 120 *мл* соляной кислоты (уд. вес 1,19); нагревание 3 часа до 180°; полное растворение протеиновой массы организма. В остальном картина гидролиза та же, что и в вышеописанных опытах.

4. Кошка, 4068 *г*; автоклавный гидролиз проводился с 2000 *мл* 1,35%-ной соляной кислоты в течение 6 час. В эфирную вытяжку после исчерпывающей экстракции переходило из нерастворенного остатка 335 *г* органических веществ, т. е. 8,7% от веса животного. Не растворимая в эфире часть весила 35 *г*, из которых 15 *г* растворялись в метиловом спирте; в раствор переходило некоторое количество неорганических продуктов; 20 *г* минеральных веществ в спирте не растворилось.

Эфирная вытяжка омылялась 900 *мл* 10%-ного раствора едкого кали; полученная масса затвердевала в студень, трудно растворимый в спирте, который, однако, после добавления воды полностью растворялся. После подкисления органические кислоты и другие соединения извлекались эфиром и перегонялись в высоком вакууме (1 *мм*) после удаления растворителя. Почти все содержимое колбы переходило в интервале 270—310°; дистиллят затвердевал в кристаллическую массу.

Мы подвергали гидролизу также другие организмы (лягушек, рыб), а равно и отдельные органы животных, например сердце теленка, и всегда получали одни и те же результаты — полное расщепление протеиновой массы.

Применение разбавленных кислот для гидролиза белков и дальнейшее глубокое исследование гидролизата обещает в будущем дать новые весьма полезные данные для химии протеинов. Как показано нами, такие гидролизаты содержат среди продуктов расщепления не только аминокислоты, но и полипептидные группировки, а равно и значительное количество ангидридов (дикетопиперазины).

В заключение следует отметить, что гидролизаты целых организмов, полученные по нашему методу, представляют высокоценные питательные среды для микроорганизмов, что может иметь значение также для бактериологических исследований.

15 марта 1923 г.

АВТОКЛАВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ДИПЕПТИДОВ И АНГИДРИДОВ АМИНОКИСЛОТ

Совместно с Н. И. ГАВРИЛОВЫМ

Bioch. Z., 182, 18—25, 1927 [165]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

После того как Н. Д. Зелинский и В. С. Садиков [1] доказали, что вещества, получающиеся при автоклавном гидролизе кератина гусиных перьев разбавленными кислотами, состоят почти на 50% из различных ангидридов аминокислот, стало очевидным, что белковая молекула построена не только из полипептидообразно связанных аминокислот; ангидриды должны также играть большую, если не доминирующую, роль в построении кератина.

Несмотря на то, что одновременно с нами ряд исследователей (Герцог, Бергманн, Каррер и Абдергальден), исходя из других точек зрения, доказали наличие ангидридных форм в белковой молекуле, работа Бригля [2] об ангидризации глицилглицина в условиях, аналогичных условиям Н. Д. Зелинского и В. С. Садикова, поставила под сомнение преформированность ангидридов в молекуле белка.

Для разъяснения этого вопроса мы поставили себе целью исследовать более детально поведение дипептидов и ангидридов при нагревании с разбавленными кислотами при 180°. Последние работы Абдергальдена [3] и Людкс [4] убедили нас в необходимости продолжать начатую работу, так как условия, благоприятствующие ангидризации полипептидов, до сих пор для нас еще не ясны. Результаты наших исследований полностью совпадают с данными и выводами Людке; они подтверждают также наблюдения школы Абдергальдена, но сильно расходятся с заключениями последнего по этому важному и интересному вопросу.

Мы исследовали ангидриды и соответствующие им дипептиды: глицилглицин, аланилаланин, лейцилглицин, фенилаланилаланин. Все пептиды, за исключением аланилаланина, гидролизовались 3 часа в автоклаве в 1%-ном растворе соляной кислоты (концентрации вещества 10%); гидролиз проходил тем глубже, чем выше в гомологическом ряду стояла аминокислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Упомянутые дипептиды и два первых ангидрида были приготовлены нами обычными методами; лейцилглицин- и фенилаланилаланинангидриды получались при нагревании соответствующих дипептидов с водой в авто-

клаве при 180°. В этих условиях оба ангидрида выделяются аналитически чистыми. При 50%-ной концентрации водного раствора лейцилглицина выход ангидрида составлял около 80%. 26%-ный водный раствор фенилаланилаланина давал теоретический выход. Маточный раствор от водной перекристаллизации не содержал аминного азота.

Во всех опытах аминный азот определялся по измененному одним из нас (Н. И. Гавриловым) методу Сёренсена; начальная нейтрализация раствора производилась по нейтральроту (pH 7,1), прибавленному перед самым началом титрования.

Исследовавшиеся дипептиды и ангидриды взвешивались в трубках, в которые прибавлялись вода или кислота той или иной концентрации, трубки запаивались и нагревались до 180°.

Почти все гидролизаты обладали спиртово-альдегидным запахом. В них определялся общий и аминный азот. В тех случаях, когда во время гидролиза выпадал осадок, последний отфильтровывался, промывался, и фильтрат и осадок титровались по формольному методу.

Для вычисления процента расщепления дипептида вычитают из отношения аминного азота к общему (после гидролиза происходит нарастание аминного азота, и эта разность положительна), это же отношение в негидролизованном дипептиде и результате множат на 2 (гидролизоваться могло только 50% общего азота). Процент аминного азота после гидролиза ангидридов давал непосредственное представление о степени распада.

В опыте 20 (табл. 1) гидролизу в запаянной трубке подвергался 10%-ный раствор дипептида; остальные 10% состояли из равных количеств аминокислот: 0,2 *г* гликоколя, 0,2 *г* аланина, 0,2 *г* фенилаланина и 0,2 *г* лейцина. Количество аминного азота до гидролиза было рассчитано.

Глицилглицин. При 3-часовом гидролизе 10%-ного раствора дипептида в 1%-ной соляной кислоте степень расщепления достигает 74,4%; гидролизат не содержит нерастворимых продуктов. Наблюдавшаяся Бриглем и Абдергальденом ангидризация обусловливалась высокой концентрацией дипептида (что следует из наших опытов с другими дипептидами, приведенными в табл. 1) и низкой концентрацией кислоты, количество которой было недостаточно для связывания аминогруппы дипептида и аминокислоты.

Глицинангидрид. При 10%-ной коцентрации распадается в течение 3 час почти нацело, (табл. 2), что согласуется с опытами Людке [4].

Аланилаланин. Уменьшение содержания аминного азота после трехчасового гидролиза 5%-ного раствора дипептида в 1%-ной соляной кислоте указывает на ангидризацию приблизительно 2% пептида (незначительное количество кристаллов легко переходит в раствор при нагревании).

Лейцилглицин. В нейтральных водных 10- и 50%-ных растворах происходит ангидризация, которая в последнем случае достигает 84% от взятого пептида. Уже 0,5%-ный раствор соляной кислоты снижает ангидри-

зацию до 70%, а 1%-ный раствор кислоты гидролизует пептид. В опытах 10, 11, 13—15 в трубках оставались осадки. В опыте 12 осадок не образовывался.

Результаты опыта 10 согласуются с данными Абдергальдена и Комма [3].

Лейцилглицинангидрид. При гидролизе с 1%-ной соляной кислотой ангидрид распадается примерно на 40%, а с 5%-ной кислотой — почти нацело.

Фенилаланилаланин. Согласно опытам Г. Капелькина, ангидризация пептида в нейтральном водном растворе идет до конца. В слабокислом растворе имеет место только незначительная ангидризация и образуется небольшой осадок; наряду с этим около 10% пептида гидролизуется; 5%-ная соляная кислота доводит гидролиз пептида до 63%. Этому опыту противоречит опыт Абдергальдена и Комма с глицилфенилаланином, в котором они констатировали незначительную склонность последнего к ангидризации. Исключительно большая склонность фенилаланилаланина к ангидризации может, по-видимому, оказывать катализирующее действие на ангидризацию смеси аминокислот.

Пептид гидролизовался в водном растворе с аминокислотами: гликоколем, аланином, фенилаланином и лейцином. Перед гидролизом раствор содержал: общего азота 0,1256 *г*, аминного азота 0,0956 *г*, из которых 0,0168 *г* приходилось на аминный азот пептида. После гидролиза осталось 0,0627 *г* аминного азота, т. е. при ангидризации был использован не только аминный азот пептида, но и 0,0161 *г* аминного азота аминокислот — около 20% последних. Это явление необходимо обстоятельно изучить, ибо подобную каталитическую ангидризацию, если она подтвердится, можно было бы сравнить с каталитическим синтезом ангидридов или дипептидов из аминокислот.

Фенилаланилаланинангидрид гидролизуется 1%-ной HCl в течение 3 час. на 40%.

Базируясь исключительно на отношении аминного азота к общему, мы, однако, не можем утверждать с полной достоверностью, что повышение и понижение этого отношения до и после гидролиза указывают только на степень распада или ангидризацию. Вероятно, что здесь идут два самостоятельных процесса, которые следуют друг за другом и не дают возможности определить по изменению соотношения азотов ход каждого из них.

Мы пытались глубже изучить этот вопрос на лейцилглицине, исследуя для этого наряду с раствором и осадок, образующийся при гидролизе. Для этой цели осадок отфильтровывался количественно, промывался и растворялся в горячей воде. Аминный и общий азоты определялись в осадке и в фильтрате. Эти опыты подтвердили, что на основании изменения отношения аминного азота к общему азоту можно судить с достаточной приближенностью о характере процесса без выделения ангидрида.

Таблица 1

Гидролиз дипептидов

№ опыта	Условия опыта	Концентрация, %		Азот, г		Аминный азот в % к общему	Распад	Ангидризация
		пептида	кислоты	общий	аминный		%	%
	Глицилглицин							
1	До гидролиза	10	1	0,0847	0,0418	49,4	—	—
2	После 2 час. гидролиза	10	1	0,0839	0,0584	69,6	39,2	—
3	До гидролиза	10	1	0,1576	0,0785	49,8	—	—
4	Гидролиз 3 часа	10	1	0,1571	0,0137	87,2	74,4	—
	Аланилаланин							
5	До гидролиза	10	1	0,0284	0,0142	50,0	—	—
6	Гидролиз 1 час	10	1	0,0317	0,0146	46,0	—	8,0
7	До гидролиза	5	1	0,0186	0,0093	50,0	—	—
8	Гидролиз 3 часа	5	1	0,0547	0,0268	49,0	—	2,0
	Лейцилглицин							
9	До гидролиза	10	Нейтральный раствор	0,1496	0,0741	49,6	—	—
10	Гидролиз 3 часа	10	То же	0,0689	0,0297	43,1	—	13,8
11	» 4 »	10	» »	0,0687	0,0275	40,0	—	20,0
12	» 3 »	10	1	0,0670	0,0437	65,2	30,4	—
13	» 3 »	20	0,5	0,0819	0,0125	15,3	—	69,4
14	» 4 »	20	0,5	0,0770	0,0114	14,8	—	70,4
15	» 4 »	50	Нейтральный раствор	0,2693	0,0209	7,8	—	84,4
	Фенилаланилаланин							
16	До гидролиза	10	Нейтральный раствор	0,1187	0,0597	50,3	—	—
17	Гидролиз 3 часа	20	То же	0,0894	0,0	0,0	—	100,0
18	» 3 »	10	1	0,0510	0,0279	54,7	9,4	—
19	» 3 »	10	5	0,0615	0,1501	81,5	63,0	—
	Фенилаланилаланин + аминокислоты							
20	До гидролиза	20	—	0,1256	0,0956	76,1	—	—
	После гидролиза	20	Нейтральный раствор	0,1107	0,0627	56,6	—	100+ +20

Таблица 2

Гидролиз ангидридов

№ опыта	Условия опыта	Концентрация, % ангидрида	Концентрация, % кислоты	Азот, г общий	Азот, г аминный	Аминный азот от общего, %	Распад, %
	Глицинангидрид						
21	До гидролиза	10	1	0,1205	0,0	0,0	—
22	Гидролиз 3 часа	10	1	0,1214	0,1133	94,8	94,8
23	До гидролиза	10	1	0,1205	0,0	0,0	—
24	Гидролиз 2 часа	10	1	0,1095	0,0677	61,8	61,8
25	До гидролиза	10	1	0,1205	0,0	0,0	—
26	Гидролиз 1 час	10	1	0,1212	0,0523	43,2	43,2
	Аланинангидрид						
27	До гидролиза	10	1	0,525	0,0	0,0	—
28	Гидролиз 3 часа	10	1	0,1969	0,1031	52,4	52,4
29	До гидролиза	10	1	0,0946	0,0	0,0	—
30	Гидролиз 2 часа	10	1	0,0749	0,0276	36,9	36,9
	Лейцилглицинангидрид						
31	До гидролиза	10	1	0,0793	0,0	0,0	—
32	Гидролиз 3 часа	10	1	0,0793	0,0307	38,7	38,7
33	До гидролиза	10	1	0,0793	0,0	0,0	—
34	Гидролиз 2 часа	10	1	0,0818	0,0763	93,4	93,4
	Фенилаланилаланинангидрид						
35	До гидролиза	10	Нейтр.	—	0,0	0,0	—
36	Гидролиз 3 часа	10	1	0,0599	0,0243	40,5	40,5

В растворе остается незначительное количество ангидрида. В кислом растворе его остается больше, чем в нейтральном; однако из табл. 3 следует, что происходящий параллельно гидролиз дипептида настолько незначителен, что он никоим образом не маскирует основного процесса ангидризации.

Таблица 3

№ опыта	Продолжительность гидролиза, часы	Концентрация, %		Общий азот, г	Азот в растворе		Аминный азот в % от общего	Азот в осадке, г		Ангидрид, вычисленный по осадку, %
		пептида	кислоты		общий	аминный		общий	аминный	
					г	г				
10	3	10	Нейтральный раствор	0,0689	0,0618	0,0297	48,0	0,0071	0,0	10,3
11	4	10	То же	0,0687	0,0510	0,0275	53,9	0,0177	0,0	25,8
13	3	20	0,5	0,0819	0,0330	0,0125	38,0	0,0489	0,0	59,7
14	4	20	0,5	0,0770	0,0306	0,0114	37,3	0,0463	0,0	60,3

1,8 *г* чистого лейцилглицина нагревались 3 часа в запаянной трубке в автоклаве при 180°. Слегка желтый продукт реакции растворялся при нагревании в воде, раствор охлаждался, и выделившийся ангидрид отфильтровывался, промывался и сушился: аминного азота не обнаружено. Маточный раствор содержал 0,0831 *г* общего азота и 0,0286 *г* аминного азота; отношение аминного азота к общему равно 34,4%. Из 0,1341 *г* аминного азота не ангидризовалось 21,3%. Ангидрид плавился при 245°. Было найдено 16,41% азота (теория 16,47%).

Заключение

При автоклавном гидролизе ангидридов разбавленными кислотами ангидриды распадаются в большей или меньшей степени. Чем выше в гомологическом ряду стоят аминокислоты, из которых образован ангидрид, тем труднее идет гидролиз ангидрида. Повышение концентрации кислоты ускоряет гидролиз ангидрида.

При гидролизе водных растворов дипептидов происходит ангидризация. Чем больше молекула дипептидов, тем легче идет ангидризация. Увеличение концентрации водного раствора дипептида повышает ангидризацию. В слабокислой среде степень ангидризации уменьшается, а при молярных концентрациях пептида она прекращается совсем.

Если количество кислоты, взятой для автоклавного гидролиза протеинов, соответствует расчету — моль кислоты на моль азота белка, — то ангидризация пептидов, образовавшихся при гидролизе, не имеет места. В этих условиях гидролиза распадается часть ангидридов, входивших в состав протеина.

Этот распад должен идти особенно легко у тех ангидридов, которые образовались из аминокислот с низким молекулярным весом. Среди продуктов распада белка, насколько нам известно, глицинангидрид (дикетопиперазин) найден не был.

В кислом растворе распад ангидридов, очевидно, идет не через дипептиды; система состоит только из двух компонентов: ангидрид и аминокислота.

Пептиды же образуют в нейтральных растворах систему дипептид — ангидрид и в кислой среде систему дипептид — аминокислота.

Изучение подобных систем и их равновесия представляет интерес не только для характеристики различных методов гидролиза белка, но имеет и большое значение для биологии.

4 января 1927 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский и В. С. Садиков. Bioch. Z., **136**, 241, 1923, 166; **147**, 30, 1924 [167].
2. P. Brigl. Ber., **56**, 1887, 1923.
3. E. Abderhalden. Z. physiol. Ch., **134**, 121, 147, 1924; **136**, 219, 1924.
4. M. Lüdke. Z. physiol. Ch., **141**, 100, 1924.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА «ОРГАНИЗАТОРА» — В РАБОТАХ Н. В. НАСОНОВА,— ВЫЗЫВАЮЩЕГО РОСТ ВТОРИЧНЫХ КОНЕЧНОСТЕЙ У АКСОЛОТЛЯ [168]

Ж. общ. биол.. 7, 161—164, 1946

Позвольте мне в кратком изложении рассказать о работе (в ней и мне пришлось принять участие), которая касается основных проблем биологии и химии.

Десять лет тому назад, в 1936 г., академик и друг мой Н. В. Насонов познакомил меня со своими опытами по искусственному выращиванию добавочных конечностей у аксолотлей путем пересадки кусочка хряща одного экземпляра в кожу другого вблизи лапки. Из многочисленных опытов только в немногих случаях получался положительный результат. Можно было думать, что вложение под кожу маленького кусочка хряща не всегда было сделано с нужной осторожностью, без какого-либо загрязнения или чрезмерного поражения тела животного во время пересадки, и это было причиной неудачного опыта. Н. В. Насонов принимал все меры к тому, чтобы избежать загрязнения, и с величайшей осторожностью вводил иглой кусочек хряща под кожу аксолотля. Положительный эффект все же обнаруживался далеко не всегда. Промывание хряща эфиром, спиртом и бензином для удаления с его поверхности растворимых, вредных быть может, веществ также не давало ожидаемого результата. Поэтому Н. В. Насонов делал даже предположение, что эти растворители, возможно, выводят из хряща какие-то наиболее ценные продукты, которые, быть может, и являются организаторами, вызывающими рост добавочных лапок у животного. Это было, конечно, мало вероятным предположением, но приходилось и об этом думать. Далее он выяснил, что до появления первых признаков начала роста на ножке появляется маленький бугорок вроде ранки, который постепенно увеличивается, вложенный же хрящик уменьшается в своем объеме и постепенно исчезает. У меня явилось такое впечатление, что хрящик или вымывается жизненными соками животного, или в них растворяется. Как раз в это время обнаруживается и более отчетливое начало роста лапки. От начала опыта до образования добавочной лапки в более или менее совершенной форме проходит несколько месяцев. Таким образом, можно было сделать заключение, не является ли сам хрящ в процессе своего распада организатором роста новой конечности у животного. Обсуждая этот вопрос со мной, Н. В. Насонов просил меня принять возможное участие в его опытах и помочь ему: не удастся ли с химической точки зрения разобраться, до некоторой степени, в этом сложном и весьма интересующем его вопросе.

Дальнейшее исследование протекало уже в нашей совместной с ним работе. Я предложил подвергнуть хрящ полному каталитическому расщеплению путем гидролиза очень слабой соляной кислотой (1%-ной), в возможно нежных условиях, при обыкновенной температуре, чтобы сохранить в целости все те «кирпичи» (молекулы), из которых построен органический комплекс хряща.

Работа наша происходила так: все опыты над аксолотлями велись в лаборатории Н. В. Насонова, гидролиз же хрящей производился у меня в лаборатории Московского университета при участии моего ученика и сотрудника, кандидата химических наук А. Б. Силаева. Гидролиз в избранных нами нежных условиях протекал при обыкновенной температуре очень медленно, в течение многих месяцев — свыше одного года, а иногда почти двух лет, и доводился всегда почти до абиуретовой реакции, указывающей, что белковое вещество хряща распадается до аминокислот и простых пептидов, а другая составная часть его — хондроитин — серная кислота расчленяется на хондрозамин, глюкозу, глюкуроновую кислоту, уксусную и серную кислоты. Полученный гидролизат нейтрализовался бикарбонатом натрия; в высоком вакууме при обыкновенной температуре удалялась из него вода и оставшийся гидролизат в виде желеобразной, слегка окрашенной в желтоватый цвет массы передавался Н. В. Насонову и в очень малых дозах вводился под кожу аксолотля. Среди вложений были случаи, когда под влиянием введенного гидролизата отчетливо, через несколько месяцев, вырастала добавочная конечность. Такой положительный результат вызывал полное удовлетворение у академика Насонова и пришлось сделать заключение, что организатором роста является не сам хрящ, как таковой, а продукты его распада, все вместе взятые, или, быть может, только некоторые из них играют главную роль в этом процессе. Здесь как бы устанавливалась связь между биологическим ростом и влиянием на него определенного химического процесса. К такому выводу мы пришли после трех лет совместной работы. В 1939 г. Н. В. Насонов скончался за работой, у себя в лаборатории, полный еще сил и стремлений продолжать начатое исследование. Лабораторию свою он называл «Лабораторией организаторов».

После смерти Н. В. Насонова я вошел с представлением в Президиум Академии наук СССР о том, чтобы сохранить лабораторию Насонова вместе с его сотрудниками и дать ей имя Насонова для продолжения тех исследований, которые начаты были покойным и требовали дальнейшего углубления ввиду выдающегося научного интереса их и значения. Лаборатория Насонова передана была в ведение Биологического отделения АН, и проф. Д. М. Федотов, в качестве преемника Н. В. Насонова, вошел в эту работу, которая, ввиду комплексного ее характера, продолжалась, как и раньше — в Академии и у меня, в лаборатории Московского университета.

Еще в 1923—1927 гг. мною показано было, что осуществить гидролиз

белковых тел можно, не только применяя слабые растворы минеральных кислот, но также и органическими кислотами, и лучше всего для этого взять наиболее простую, но весьма активную муравьиную кислоту. Любое протеиновое тело, но только под действием более концентрированной 10—20%-ной муравьиной кислоты, при нагревании в автоклаве до 150—160° в течение 3 час., легко претерпевает полный распад под влиянием гидролиза: получаются почти бесцветные растворы простейших органических продуктов, входивших ранее в состав протеинового тела. Можно взять, например, фиброин шелка, лягушку или другое животное бо́льших размеров и целиком растворить их в результате гидролиза муравьиной кислотой. Муравьиная кислота в концентрированном водном растворе ведет себя так, как соляная кислота в очень слабых растворах при указанной высокой температуре.

На основании такого факта я решил воспользоваться муравьиной кислотой и для гидролиза хряща. Из опасения, что при автоклавном гидролизе хряща при температуре 150° распад хряща может пойти очень глубоко и изменить химическую природу отдельных молекул, мы вели гидролиз при обыкновенной температуре в течение долгого времени: от 20 месяцев до 2 лет. Полученный гидролизат сгущался в высоком вакууме при очень слабом подогревании для удаления воды и муравьиной кислоты. Сгущенный гидролизат, после растворения его в воде, вновь подвергался этой операции, и так повторялось несколько раз, чтобы, по возможности, удалить воду и муравьину кислоту. Таким образом, мы получали гидролизат хряща в виде густого желе, окрашенного в желтоватый цвет. Вложение под кожу ножки аксолотля весьма малых количеств такого желе вызывало почти во всех случаях рост лапок. Гидролизат хряща, полученный под влиянием муравьиной кислоты, оказался наиболее эффективным, т. е. почти во всех случаях развивались добавочные органы — супераддиции, как называл их Насонов.

Итак, смесь химических соединений, полученная в результате гидролиза хряща, является таким же организатором роста, как и сам хрящ, представляющий сложное комплексное соединение белкового вещества с хондроитинсерной кислотой. Белковая составная часть хряща распалась до аминокислот, а хондроитин — серная кислота дала через ряд промежуточных продуктов (хондроитин, хондрозин) — глюкозамин (хондрозамин), глюкозу, глюкуроновую кислоту, уксусную и серную кислоты.

Надо поставить вопрос: что же — все эти отдельно взятые соединения во всей совокупности своей являются организаторами, «эвокаторами» роста добавочных конечностей у аксолотлей или, быть может, только некоторые из них играют доминантную роль в этом биологическом процессе? По-видимому, последнее имеет здесь место, и это должно, думается мне, относиться главным образом к глюкозе и ее ближайшим производным — глюкозамину и глюкуроновой кислоте. Делаю такое предположение, так как в ме-

дицине часто применяется введение в организм в значительных количествах глюкозы, стимулирующей и биохимический обмен в организме. Нужно ставить новые опыты для суждений о том, можно ли введением под кожу аксолотлю тех или других продуктов распада хряща вызвать добавочные новообразования.

Что ничтожно малые количества некоторых химических соединений определенного строения действительно в сильной степени активируют жизнедеятельность организма, видно, например, на процессе роста семян и черенков, которые короткое время находились в соприкосновении с весьма слабыми растворами тех производных скатола, у которых один атом водорода в метильной группе замещен остатком уксусной или пропионовой кислоты.

Особенно сильно выражено это действие у скатолпропионовой кислоты (индолилмасляной кислоты). Скатол — это кристаллическое вещество с т. пл. 95° и т. кип. 265°. Скатол — продукт распада триптофана, являющегося весьма важной составной частью белковой молекулы.

Таким образом, белок в процессе гидролитического распада выделяет более простые вещества, аминокислоты определенного строения, ближайшие безазотистые производные которых способствуют росту и развитию организма.

О том, что действительно весьма малые количества простейших продуктов распада белкового материала стимулируют жизненные функции организма, свидетельствуют работы и наблюдения проф. И. П. Чукичева над действием изготовленного им гидролизата (симпатомиметин) сырого фибрина крови; путем соответствующего гидролиза фибрин подвергнут глубокому расщеплению на простейшие свои части. Введение концентрированного водного раствора такого гидролизата в весьма малых количествах (от одной до трех капель) в организм человека вызывает стимулирующее действие на вегетативную нервную систему, усиливается общий тонус организма, а с ним и жизнедеятельность его. Под влиянием этого гидролизата растения также быстрее и лучше развиваются. Не подлежит сомнению, что доведенные до глубокого расщепления протеиновые тела содержат жизненно важные, действующие в малейших дозах факторы. Эти факторы подобны тестикулярным гормонам и прочим продуктам, образующимся из холестерина, значительное количество которого входит в состав нервной ткани организма.

В химическом расщеплении путем гидролиза протеиновых тел мы имеем метод, который, благодаря условиям ведения этого процесса, дает те или другие продукты глубокого распада. Среди этих продуктов распада и находятся органические соединения более простого состава и определенного строения, которые вызывают в организме благотворные биохимические реакции, — они-то, эти реакции, и повышают жизненный тонус организма. Из комплексной системы белкового тела в результате его гидролиза возни-

кают отдельные простого состава ингредиенты, представляющие наиболее важные для жизни по своему строению химические формы.

В нормальном состоянии организма эти формы, путем полного гидролиза белкового комплекса, в самом организме происходящего, освобождаются и в свободном состоянии действуют как ускорители или катализаторы реакций происходящих в живом теле.

В состоянии ненормальном, больном, полный гидролиз белкового материала тормозится, и необходимые органические катализаторы должны быть вводимы с помощью соответственного искусственного гидролиза белковых тел.

И старение организма обусловливается постепенным ослаблением каталитической деятельности ферментов, и я думаю, что роль витаминов, как определенных химических форм, сводится к временному внедрению их в слабеющие ферментативные комплексы, т. е. активизации их; витамины являются, таким образом, промоторами ослабевших каталитически действовавших ферментов.

Такие мысли возникают в результате доложенной вам работы. Хрящ же аксолотля, доведенный до глубокого распада гидролизом, выявляет те формы органических соединений, которые являются организаторами или эвокаторами роста и развития добавочных новообразований у животного. Химизм и экспериментальный метод в биологии тесно связаны между собой.

28 января 1946 г.

ЦИКЛОЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ С ХИМИОТЕРАПЕВТИЧЕСКИМ ДЕЙСТВИЕМ

Совместно с Л. С. БОНДАРЬ

Бюлл. Ин-та туберкулеза АМН СССР, № 1, 3—8, 1946

С давних пор в народной медицине всех стран приписывали целебные свойства жирам растительного и животного происхождения и применяли их при лечении различных накожных и инфекционных заболеваний.

Одним из таких жиров является растительное масло, добываемое из семян растений семейства *Flacourtiaceae*, встречающихся в тропиках. Растения эти представляют собой кусты и деревья, достигающие иногда большой высоты. Плоды их по виду напоминают каштаны. Масло это издавна применялось в народной медицине тропических стран при различных накожных заболеваниях, в особенности при лечении проказы.

Как удалось впоследствии установить, лечебное действие оказывают содержащиеся в этих маслах непредельные цикложирные кислоты. Эти кислоты обладают бактерицидными [169] свойствами по отношению к кислотоупорным бациллам и действуют в больших разведениях (их натриевых солей) не только на лепрозные бациллы, но и на возбудителя туберкулеза.

В Европе хаульмугровое масло стало известно из сообщений бенгальского врача Муа (1854). С тех пор в печати появлялось все больше и больше благоприятных отзывов о терапевтическом действии хаульмугрового масла при лечении проказы. В 80-х годах прошлого столетия Лион и др. применяли хаульмугровое масло в качестве противотуберкулезного средства.

Цикложирные оптически-деятельные кислоты были впервые выделены из хаульмугрового масла в 1879 г. (Мус) в количестве 11,7% и с 1904 г. были точнее изучены рядом авторов (Пауер, Корнелл, Лис и др.).

Выделение хаульмугровой кислоты из хаульмугровых масел и, наконец, получение синтетического продукта позволяли оперировать у постели больного с чистым веществом, что являлось большим достижением. Однако, стремясь получить более могучее средство для борьбы с проказой и туберкулезом, ряд исследователей, главным образом Адамс и его сотрудники, синтезировали и исследовали большое число гомологов и аналогов хаульмугровой кислоты.

Испытание бактерицидных свойств в пробирке этих цикложирных кислот, имеющих, аналогично хаульмугровой кислоте, пятичленный цикл в своей молекуле, показало, что по сравнению с хаульмугровой и гиднокарповой кислотами, гомохаульмугровая и гомогиднокарповая, хаульмугрил-

уксусная и циклопентилуксусная кислоты обладают либо весьма слабым бактерицидным действием, либо вовсе не активны.

В ряде циклопентилалкилуксусных кислот бактерицидные свойства усиливаются по мере достижения 16—18 углеродных атомов в молекуле кислоты. В то время как, например, *н*-гексильное производное уничтожает бактерии (проказы) в разведении 1 : 10 000 (C_{11}), этот же эффект достигается концентрацией 1 : 40 000 *н*-гептильного производного (C_{12}) и концентрацией 1 : 170 000 *н*-децилового производного (C_{16}).

Дальнейшее удлинение боковой цепи приводит к снижению активности, так, например, для достижения упомянутого эффекта *н*-додецилпроизводное необходимо брать в концентрации 1 : 100 000 (C_{18}). То же самое явление наблюдается и в ряде циклопентенилалкилуксусных, циклопентилалкилуксусных и циклопентилэтилалкилуксусных кислот.

Неактивность циклопентилуксусной кислоты объясняется, по всей вероятности, короткой боковой цепью: в молекуле этого соединения насчитывается всего семь углеродных атомов. Неактивность хаульмугрилуксусной кислоты можно объяснить излишне длинной боковой цепью (20 углеродных атомов в молекуле). Во всех случаях среди пентаметиленовых производных наиболее активными являются кислоты с 16—18 углеродными атомами в молекуле.

Положение карбоксильной группы в боковой цепи не оказывает существенного влияния на активность данной кислоты. В некоторых случаях удается отметить небольшую разницу в бактерицидном действии кислот этого ряда с карбоксильной группой на конце боковой цепи и кислот с карбоксилом, находящимся ближе к ядру; последние несколько активнее.

Для получения более легко растворимых препаратов многие авторы (Адамс и сотр., Пейн, Рэншел, Дукер и др.) приготовили ряд замещенных амидов и аминов хаульмугровой кислоты. Присутствие азотсодержащих остатков, кроме лучшей растворимости препаратов, могло способствовать и некоторому изменению их физиологического действия.

Помимо цикложирных кислот, содержащих в своей молекуле пентаметиленовое кольцо, были синтезированы многочисленные производные гексаметилена (Хирс, Адамс, Стэнли, Форд, Петерсон и др.), бензола, циклобутана (Форд, Адамс) и циклопропана (Эрвин, Адамс).

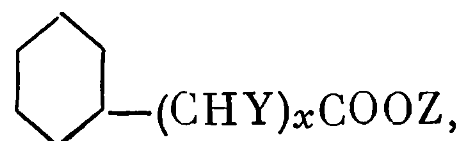
Далее, для сравнения бактерицидных свойств были получены ациклические жирные кислоты как предельного, так и непредельного характера (Стэнли, Адамс, Браунинг и сотр.).

Адамс и сотрудники синтезировали цикложирные кислоты гексаметиленового ряда с различным положением карбоксильной группы в боковой цепи. Некоторые из этих кислот имеют карбоксильную группу в ω-положении, т. е. на конце боковой цепи; в других кислотах алкилуксусный остаток находится непосредственно у гексаметиленового кольца или же отделен от него одной или несколькими метиленовыми группами: таким

образом, в последнем случае карбоксильная группа находится у 2, 3, 4, 5 или 6-го углеродного атома боковой цепи.

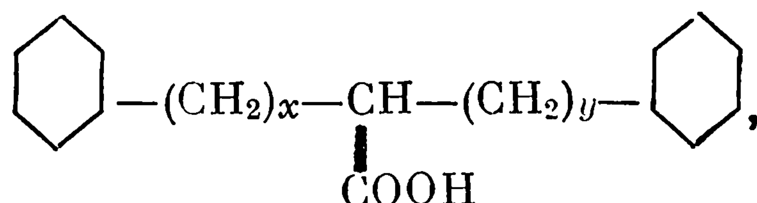
Бактериологическое испытание цикложирных кислот гексаметиленового ряда показало, что и эти кислоты активно действуют на проказу (в пробирке), причем активность эта возрастает по мере достижения 16—18 углеродных атомов в молекуле. Положение карбоксильной группы не оказывает существенного влияния на бактерицидные свойства данной кислоты.

Среди кислот, содержащих гексаметиленовый цикл, кислоты типа



где Y = H или OH или галоид, x = 3 или выше, Z = H, алкил или металл, запатентованы в США как противотуберкулезные средства (Адамс).

Далее были получены цикложирные кислоты с двумя гексаметиленовыми циклами — диэтилциклогексилалкилуксусные кислоты типа

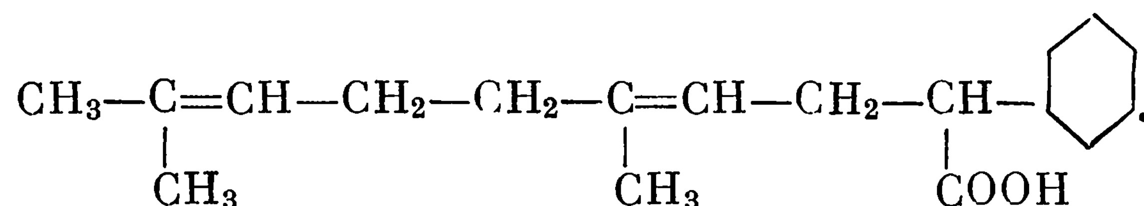


где x = 1, 2 или 3, y = 0, 1, 2 или 3 (Адамс и сотр.).

Бактериологическое испытание этих соединений показало, что кислоты обладают сравнительно слабым бактерицидным действием, следовательно, введение второго гексаметиленового цикла не дало никаких преимуществ (C_{20}!). При сравнении кислот этого ряда между собой, наиболее активными оказываются те из них, в которых карбоксильная группа отделена от обоих циклов на две CH_2-группы (бактерицидное действие этих кислот проявляется в максимальном разведении 1 : 180 000).

Так, например, *н*-октиловое производное фенилалкилуксусной кислоты действует на проказу в максимальном разведении 1 : 60 000, в то время как соответствующее гексаметиленовое производное обладает той же активностью в разведении 1 : 190 000.

В 1941 г. одним из нас * была получена цикложирная кислота гексаметиленового ряда с разветвленной боковой цепью, имеющая в своей молекуле 18 углеродных атомов следующего строения:



---

* Л. С. Ледер-Пакендорф. ДАН, **31**, № 8, 756, 1941.

Таблица 1

Кислота	Максимальное разведение Na-соли (в тысячах), тормозящее рост *B. tuberculosis*
—$(CH_2)_2$—CH(COOH)—C_7H_{15}	33
—$(CH_2)_2$—CH(COOH)—CH_2—	50
—$(CH_2)_2$—CH(COOH)—$C_{10}H_{21}$	16
—CH(COOH)—CH_2—CH=C(CH_3)—CH_2—CH_2—CH=C(CH_3)—CH_3	450
—CH(COOH)—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_3	400

При испытании в пробирке на туберкулезные бациллы циклогексилгеранилуксусная кислота показала, как и следовало ожидать, большую активность и оказалась активнее синтетических кислот, полученных Адамсом и его сотрудниками, что подтверждает значение наличия в молекуле цикложирной кислоты шестичленного цикла, разветвленной боковой цепи и 18 углеродных атомов.

В табл. 1 сопоставлены максимальные разведения Na-солей некоторых наиболее активных синтетических кислот Адамса и циклогексилгеранилуксусной кислоты и ее гидрированного производного — 2-циклогексил-5, 9-диметилкаприновой кислоты, при которых рост туберкулезных бацилл полностью тормозится.

Циклогексилгеранилуксусная и 2-циклогексил-5,9-диметилкаприновая кислоты оказались малотоксичными и показали положительное терапевтическое действие при лечении туберкулезной волчанки и проказы.

Цикложирные кислоты с трех- и четырехчленными кольцами были син-

тезированы (Адамс и сотр.) из соответствующих алкилмалоновых эфиров и циклопропил- и циклобутилбромидов.

Бактерицидные свойства этих соединений также сильно зависят от молекулярного веса; так, наиболее активными кислотами этого ряда являются кислоты с 16—18 углеродными атомами; по своему бактерицидному действию они могут быть приравнены к другим цикложирным кислотам одинакового с ними молекулярного веса.

Бактериологические испытания синтезированных цикложирных кислот показали, что проявление бактерицидных свойств не зависит от того, какой именно цикл содержится в данной кислоте. Мы видим, что производные циклопентана, циклогексана, циклобутана и циклопропана обладают бо̀льшим или меньшим бактерицидным действием по отношению к лепрозным бациллам, которое усиливается или уменьшается в зависимости от молекулярного веса (количества углеродных атомов) кислоты. В связи с этим интересно было выяснить вообще необходимость наличия цикла в молекуле для проявления бактерицидных свойств.

С этой целью Адамс и его сотрудники синтезировали ряд нециклических жирных кислот с алкильными заместителями нормального строения.

Из двузамещенных малоновых эфиров путем последующего омыления и декарбоксилирования были получены пента-, гепта-, окта- и нонадекановые кислоты, а также диалкилуксусные кислоты с 12, 13, 14 и более углеродными атомами и со всевозможным положением карбоксильной группы. Кроме того, из соответствующих малоновых эфиров были получены различные аллил-, алкил- и ундецenилалкилуксусные кислоты. Непредельные кислоты с двойной связью в α- и β-положении были получены из этиловых эфиров соответствующих α-бромкислот.

Бактериологическое испытание этих соединений показало, что для проявления бактерицидных свойств наличие цикла не является необходимым. Среди кислот этого рода с различным положением карбоксильной группы неактивны лишь те, которые имеют карбоксильную группу в ω-положении, как, например, стеариновая и пальмитиновая кислоты.

Присутствие двойной связи, по-видимому, не влияет на бактерицидное действие, так как непредельные кислоты этого ряда обладают таким же бактерицидным действием, как и соответствующие им предельные кислоты. Положение двойной связи по отношению к карбоксильной группе тоже, по-видимому, не оказывает какого-либо значительного влияния на бактерицидные свойства данной кислоты.

Из сопоставления бактерицидного действия ряда нециклических кислот видно, что и здесь наиболее активными опять являются соединения с 16—18 углеродными атомами в молекуле.

Рассматривая результаты бактериологических испытаний всех приведенных выше рядов кислот, следует отметить, что наиболее существенным моментом, общим для всех этих соединений, является их молекулярный

вес, т. е. количество атомов углерода, входящих в состав их молекул: наибольшим бактерицидным действием обладают кислоты с 16—18 углеродными атомами. Сравнивая кислоты гексаметиленового ряда с кислотами, содержащими в своей молекуле, подобно хаульмугровой кислоте, пятичленный цикл, Адамс и его сотрудники приходят к выводу, что, при условии одинакового молекулярного веса и строения, существенного различия в бактерицидных свойствах этих кислот не имеется.

Производные гексаметилена даже несколько активнее.

Сравнивая кислоты нециклические и кислоты пентаметиленового и гексаметиленового ряда, мы находим, что наиболее активны все-таки гексаметиленовые производные и наименее активны нециклические кислоты.

При сравнении бактерицидного действия (на проказу) синтетических кислот и смесей природных кислот, выделенных, например, из масла *Hydnocarpus alcalae* и *Taraktogenos kurzii*, наиболее активными оказываются синтетические кислоты.

В табл. 2 приводятся данные бактериологического испытания некоторых кислот указанных типов на туберкулезные и лепрозные бациллы.

Таблица 2

Кислота	Максимальное разведение Na-соли (в тысячах), тормозящее рост *B. tuberculosis*							Максимальное разведение Na-соли (в тысячах), тормозящее рост *B. leprae*
	5	16	20	25	33	50	100	
$C_7H_{15}CH(COOH)C_7H_{15}$	—	—	—	—	—	±	+	155
$C_6H_{11}(CH_2)_2CH(COOH)CH_2C_6H_{11}$	—	—	—	—	—	—	+	100
$C_6H_{11}(CH_2)_2CH(COOH)C_7H_{15}$	—	—	—	—	—	±	+	220
$C_6H_{11}CH(COOH)C_{10}H_{21}$	—	—	—	—	—	±	+	180
$C_5H_7(CH_2)_2CH(COOH)C_{10}H_{21}$	—	—	±	+	+	+	+	192
$C_6H_{11}(CH_2)_3CH(COOH)(CH_2)_3C_6H_{11}$	+							25
$C_6H_{11}(CH_2)_4CH(COOH)(CH_2)_2C_6H_{11}$	+							25

Связь между химическим строением хаульмугровой кислоты и ее гомологов и аналогов и их терапевтическим действием на проказу до сих пор еще мало выяснена. Поэтому правильность выводов Адамса и его сотрудников, синтезировавших большинство аналогов хаульмугровой кислоты, нельзя считать окончательно установленной, так как испытание многочисленных синтезированных ими препаратов на бактерицидное действие по отношению к кислотоупорным бактериям (лепрозные и туберкулезные бациллы) ограничивалось испытанием в пробирке.

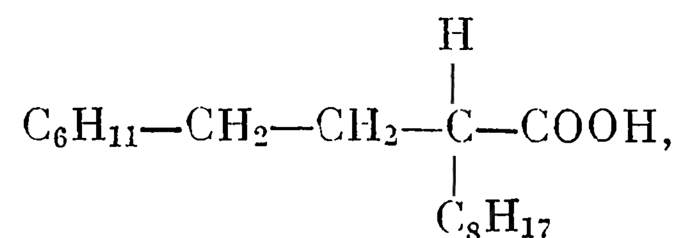
В то время как одни авторы (Шебль) предполагают, что причиной специфического действия хаульмугровой кислоты является, помимо пятичлен-

ного цикла, двойная связь, другие авторы (Адамс, Перкинс и др.) считают влияние двойной связи несущественным, так как, согласно их опытам, бактерицидное действие, например, дигидрохаульмугровой кислоты, полученной гидрированием хаульмугровой кислоты, весьма мало отличается от бактерицидного действия последней.

В отношении бактерицидного действия нельзя говорить об определенных преимуществах того или иного ряда кислот: в каждом ряде при определенном числе углеродных атомов, т. е. при определенном молекулярном весе, достигается максимум бактерицидного действия.

Механизм действия хаульмугровых кислот на кислотоупорные бактерии Адамс, например, представляет так: эти соединения, растворяясь или адсорбируясь в восковой оболочке бактерий, вызывают отравление микроорганизма. Микроорганизм лишен способности разрушать эти кислоты, так как они являются чужеродными, не свойственными ему веществами. Такое накопление «балласта» в восковой оболочке и приводит, очевидно, к гибели микроорганизма. Этот взгляд находит подтверждение в том, что гибель бактерий не наступает мгновенно, а через некоторый промежуток времени (время, необходимое для накопления кислот в оболочке).

Кроме того, хаульмугровая кислота и ее аналоги, например, соединения следующего типа:



$$C_6H_{11}—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle C_8H_{17}}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}—COOH,$$

вероятно, не способны к β-окислению, т. е. к нормальному использованию их организмом в качестве липоида.

Несмотря на большое число работ, посвященных хаульмугровым кислотам (терапия, синтез гомологов и аналогов), весь комплекс вопросов, связанных с этими чрезвычайно интересными соединениями, еще далеко не выяснен.

Хаульмугровая кислота уже оправдала себя как специфическое средство при лечении проказы; не исключена возможность, что и для туберкулеза удастся найти специфическое средство, и, вероятно, ввиду близкого родства возбудителей проказы и туберкулеза, таким средством могут действительно оказаться аналоги хаульмугровой кислоты.

Предстоит еще большая и трудная работа, которая может быть выполнена лишь при тесном сотрудничестве врача, химика, физиолога и представителей смежных дисциплин. Такая комплексная разработка проблемы может способствовать разрешению одной из актуальнейших задач нашего здравоохранения в поисках активного средства в борьбе с туберкулезом.

РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ И НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ В МЕТИЛОВОМ АЛКОГОЛЕ

Совместно с С. КРАПИВИНЫМ

ЖРХО, 28, 579—593, 1896

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Вопрос об электролитическом состоянии спиртовых растворов солей едва затронут, тогда как по отношению к кислотам в этом направлении сделано несколько больше. Одни из первых опытов по электропроводности спиртовых растворов жирных кислот принадлежат Гартвигу [1]. Каблуков [2] исследовал проводимость соляной кислоты в спиртовых и водно-спиртовых растворах. Далее отношение электролитов в водно-алкогольных растворах для значительного количества органических кислот было изучено Вакеманом [3] и в алкогольном растворе Вильдерманом [4], причем последний считает доказанным экспериментально существование закона разбавления (Оствальд) для трихлоруксусной кислоты и в алкогольном растворе — единственный пока нам известный случай. Что касается спиртовых растворов солей, то их электропроводность впервые была определена Фицпатриком [5] для $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, LiCl, $LiNO_3$ в метиловом и этиловом алкоголях и для $FeCl_3$, $HgCl_2$, $MgCl_2$ в этиловом, причем оказалось, что растворы в метиловом спирте по своей проводимости занимают среднее положение между этиловым спиртом и водой. К сожалению, Фицпатрик не выражает своих данных молекулярной электропроводностью, и определения его произведены не при одной температуре, вследствие чего нет возможности вполне сравнить его наблюдения с нашими, проведенными при 25°. Далее Пашков [6] исследовал в этом отношении растворы в метиловом и амиловом алкоголях следующих солей: CdJ_2, KJ, $KC_2H_3O_2$, $NaC_2H_3O_2$, $Ca(NO_3)_2$.

И здесь не обращено внимание на постоянство температуры опытов, что несколько затрудняет сравнение результатов между собой. Выводя молекулярные электропроводности из данных Пашкова, выраженных в единицах абсолютного удельного сопротивления, видно, что отношения молекулярных электропроводностей для данного раствора приближаются с разбавлением к единице. Фельмер [7] определял электропроводность растворов солей в этиловом спирте: KJ, NaJ, $KC_2H_3O_2$, NaCl, $AgNO_3$, $CaCl_2$ и $Ca(NO_3)_2$.

Как вывод из этой работы, Фельмер приводит отношение проводимости при бесконечном разбавлении в водном и спиртовом (этиловом) растворе, которое колеблется от 2,62 до 3,12, в среднем 2,93. Вычисленное по другим

данным Фельмера среднее отношение равно 2,24. В конце своей работы он сравнивает степень диссоциации алкогольных растворов, выведенную на основании измерения электропроводности, с данными Рауля — изменение упругости пара алкогольных растворов — и приходит ввиду несовпадения величин для i (разница до 40%) к такому заключению: «теория диссоциации, которая была создана для устранения аномалий в водных растворах, сама содержит аномалию в случае спиртовых растворов».

Такой вывод, если только он справедлив, представляет большой теоретический интерес, но вывод этот, не проверенный опытными данными над электропроводностью других солей в других растворителях, является малоубедительным. Понятна, следовательно, причина, побудившая нас произвести ряд наблюдений над проводимостью спиртовых растворов солей. Наибольший интерес представляли для нас определения в метиловом спирте, который, как известно, по своим физическим и химическим свойствам как первый член ряда резко отличается от других гомологов и растворы которого наименее изучены. Еще в 1892 г. Н. Д. Зелинским было сделано наблюдение, что иодистый триметилсульфин $(CH_3)_3SJ$ и иодистый метилэтилпропилсульфин, легко растворяясь в спирте, в то же время хорошо проводят ток. Это и послужило импульсом для исследования электропроводности спиртовых растворов солеобразных органических соединений и неорганических солей.

Определения свои мы производили по методу Кольрауша в той же форме, которая предложена Оствальдом [8]. Растворителем служил метиловый спирт, предварительно очищенный следующим образом: чистый продажный метиловый спирт от Кальбаума (свободный от ацетона) настаивался в течение нескольких дней над безводным медным купоросом, а затем над негашеной известью и перегонялся над нею же; непосредственно перед перегонкой прибавляли к нему несколько кусочков натрия. Перегонка велась с хорошо действующим большим дефлегматором, и собирался погон, переходящий при 64,5° (755,2 *мм*) в особый сосуд, вполне защищенный от доступа влаги воздуха. Удельный вес нашего метилового спирта d_{18}^{18} 0,7947. Сопротивление его в приборе, в котором мы производили все наблюдения, при 25° выражалось (в течение многих недель) 55 500—33 340 единицами сопротивления. Поправка на проводимость алкоголя, таким образом, равнялась 0,000018—0,000030. Попытка понизить проводимость метилового спирта пропусканием через него сухого воздуха, лишенного угольной кислоты, оказалась не в такой мере действенной, как это имеет место для воды.

В настоящее время мы заняты приготовлением химически чистого метилового спирта с целью определить его сопротивление.

Шаль [9], который определял электропроводность сильных органических кислот в спиртах, указывает [10] на то, что колебания проводимости чистого метилового спирта мало влияют на величину молекулярной

электропроводности. Это замечание Шаля для нас тем более важно, что мы изучали электрическое состояние растворов солей в метиловом спирте, молекулярная проводимость которых значительно превышает таковую же в случаях, исследованных Шалем.

При наших опытах для сравнения полученных результатов мы параллельно определяли также электропроводность водных растворов исследуемых соединений. Поправка на проводимость воды (0,000011, отвечающая 90 900 ед. сопротивления) принималась во внимание. Во всех тех случаях, когда мы имели дело с веществами нелетучими и негигроскопическими, эквимолекулярные растворы готовились непосредственным отвешиванием в том приборе, в котором производились определения электропроводности таких количеств вещества, чтобы по прибавлении 10 *мл* растворителя получалась бы требуемая концентрация. Пользовались мы прибором Аррениуса, принимая меры против улетучивания спирта, причем получались результаты, достаточно хорошо совпадающие с определениями в герметически замкнутом приборе формы, описанной у Оствальда [11]. «Емкость» K нашего сосуда равна 146,7. Молекулярная электропроводность вычислялась по формуле

$$\mu_v = K \frac{a}{bw} v.$$

В нижеследующих таблицах v означает объем растворителя (в литрах), содержащий одну грамм-молекулу (моль) вещества; μ_v — молекулярная электропроводность; $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ — отношение молекулярных проводимостей двух растворов, из которых один вдвое слабее другого. Это отношение для слабых электролитов в водных растворах должно приближаться к $\sqrt{2} = 1,41$ (закон Оствальда), а по наблюдениям Тревора [12] и Нойеса [13] — для очень слабых электролитов — к 2.

Приводим результаты наших исследований, сопоставленные в таблицах 1—21.

Из табл. 1—4 мы делаем вывод, что KJ и KBr (по всей вероятности, и другие галоидные соединения щелочных металлов) в метилалкогольных растворах относятся как сильные электролиты, проводимость которых при $v=512$ отличается от μ 512 для воды всего на 28,79% для KJ и 33,49% для KBr. Прибавление 2% (по объему) воды к метиловому спирту понижает электропроводность алкогольного раствора на 4,64% для KJ и на 7,06% для KBr (при $v=512$). Для водных же растворов примесь 2% метилового спирта понижает проводимость в несколько меньшей степени: на 1,67% для KJ и 4,56% для KBr ($v=512$). Таким образом, прибавление к данному раствору небольших количеств неэлектролита, будь то даже и вода, заметно понижает молекулярную его проводимость.

Из табл. 6—8 видно, что галоидные соли тетразамещенного аммония в метиловом спирте имеют почти такую же молекулярную проводимость, как и в воде, с тою лишь разницей, что при меньших разбавлениях водные

Таблица 1

Иодистый калий

v	А — в метиловом спирте		В — в метиловом спирте + 2% воды	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	69,20	1,103	68,30	1,091
32	76,35	1,078	74,44	1,076
64	82,52	1,075	80,03	1,068
128	88,69	1,058	85,53	1,051
256	93,85	1,047	89,86	1,042
512	98,19	1,041	93,63	1,028
1024	102,2	1,032	96,18	1,025
2048	105,4	1,032	98,60	1,019
4096	108,8	1,027	100,5	—
8192	111,8		102,8	

Таблица 2

Иодистый калий

v	А — в воде		В — в воде + 2% метилового спирта	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	124,5	1,030	120,7	1,042
32	128,2	1,018	125,8	1,026
64	130,5	1,019	129,1	1,020
128	133,0	1,021	131,7	1,016
256	135,8	1,016	133,9	1,014
512	137,9	1,022	135,6	1,014
1024	140,9	1,020	137,4	1,016
2048	143,6	1,013	139,8	1,040
4096	145,5	1,016	145,5	1,044
8192	147,9		151,9	

Таблица 3

Бромистый калий

v	A — в метиловом алкоголе		B — в метиловом спирте + 2% воды	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
32	69,02		68,32	
64	76,70	1,061	74,71	1,093
128	83,60	1,090	79,80	1,068
256	88,96	1,064	84,24	1,055
512	93,26	1,048	86,66	1,029
1024	97,25	1,042	88,96	1,027
2048	100,1	1,029	90,42	1,016
4096	101,4	1,014	91,69	1,014

Таблица 4

Бромистый калий

v	A — в воде		B — в воде + 2% метилового спирта	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	123,1		119,4	
32	127,5	1,035	123,9	1,037
64	130,5	1,024	126,8	1,023
128	132,9	1,019	129,6	1,022
256	136,4	1,027	131,8	1,017
512	140,2	1,027	133,8	1,014
1024	143,4	1,023	135,9	1,016
2048	146,7	1,022	139,6	1,028
4096	151,7	1,034	146,1	1,048

Таблица 5

Иодистый кадмий

v	А — в метиловом спирте		В — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
8	—	—	49,03	1,284
16	13,07	1,040	62,93	1,301
32	13,59	1,041	81,96	1,276
64	14,16	1,059	104,7	1,262
128	15,01	1,030	129,0	1,191
256	15,44	1,165	153,6	1,163
512	18,41	1,191	178,6	1,131
1024	21,93	—	201,9	1,093
2048	—	—	221,8	1,073
4096	—	—	238,1	1,049
8192	—	—	249,7	1,042
16384	—	—	260,2	1,047
32768	—		272,5	

Таблица 6

Бромистый тетраметиламмоний

v	А — в метиловом спирте		В — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	—	—	95,01	1,063
32	—	—	101,0	1,039
64	83,76	1,095	104,9	1,038
128	91,68	1,073	108,8	1,028
256	98,35	1,058	111,9	1,025
512	104,0	1,041	114,8	1,020
1024	108,2	1,031	116,9	1,026
2048	111,6	—	119,9	1,033
4096	—		129,9	

Таблица 7

Иодистый тетраметиламмоний

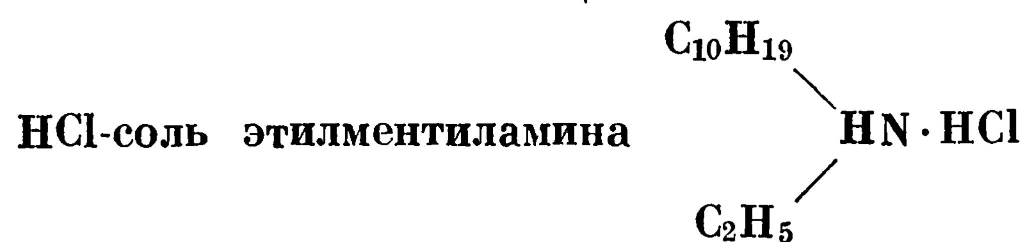
v	А — в метиловом спирте		В — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	—	—	94,77	1,056
32	—	—	100,1	1,043
64	—	—	104,9	1,033
128	94,03	1,075	103,8	1,032
256	101,2	1,056	112,4	1,032
512	106,9	1,046	116,0	1,031
1024	111,8	1,033	119,6	1,035
2048	115,5	1,034	123,9	1,042
4096	119,3	1,047	129,0	—
8192	125,0		—	

Таблица 8

Иодистый тетраэтиламмоний

v	А — в метиловом спирте		В — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
32	73,10	1,129	86,56	1,061
64	82,73	1,111	91,94	1,042
128	90,88	1,0[illegible]3	95,81	1,033
256	9[illegible],[illegible]7	1,071	99,0	1,[illegible]4[illegible]
[illegible]12	10[illegible],4	1,0[illegible]2	102,9	1,027
1024	110,9	1,040	105,7	1,030
2048	115,5	1,030	108,9	1,033
4096	119,1		112,6	

Таблица 9



v	A — в метиловом спирте		B — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
32	—		79,86	1,055
64	61,79	1,100	84,31	1,030
128	67,97	1,074	86,86	1,033
256	73,02	1,050	89,71	1,028
512	76,67	1,032	92,21	1,075 (?)
1024	79,16	1,021	99,10	—
2048	80,83	1,015	—	—
4096	82,04	1,007	—	—
8192	81,45		—	

растворы проводят несколько лучше, а затем проводимости уравниваются.

Почти то же видно из данных табл. 9 и 10, в которых выражены электропроводности солей этилментиламина *, с той разницей, что азотнокислая соль этого основания в метиловом спирте проводит заметно лучше, чем соответственная хлористоводородная соль.

Относительно гидроксиламина (табл. 12) можно думать, что в водном растворе с повышением разбавления наступает разложение соли на основание и кислоту (быстрее повышение отношения μ_{v_1} к μ_v), чего в спиртовом растворе не наблюдается.

Иодистые триметил- и триэтилсульфины (табл. 13—15) обладают в водных и спиртовых растворах при значительных разбавлениях одинаковой молекулярной проводимостью.

Иодистый станндиэтил в растворе метилового спирта показывает (табл. 16) такое же отношение, как слабые электролиты в водных растворах, т. е. следует закону разбавления: $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ приближается к $\sqrt{2} = 1{,}41$. Растворы же этого соединения в метиловом спирте, к которому прибавлено 2% (по объему) воды, имеют значительно большую электропровод-

* Основания эти получены Н. М. Кижнером, любезно предоставившим нам свои препараты.

Таблица 10

HNO_3-соль этилментиламина



v	А — в метиловом спирте		В — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
32	57,15		74,29	
64	65,42	1,145	78,93	1,063
128	72,69	1,111	82,35	1,043
256	78,94	1,086	85,0	1,032
512	83,71	1,060	87,42	1,026
1024	87,12	1,041	89,19	1,021
2048	88,55	1,016	90,48	1,015
4096	89,99	1,016	93,09	1,028

Таблица 11

HCl-соль этилендиамина

v	А — в метиловом спирте		В — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	—		212,8	
32	—	—	228,0	1,071
64		—	242,4	1,063
128	93,40	1,168	255,3	1,053
256	109,1	1,163	267,1	1,046
512	126,9	1,137	276,4	1,035
1024	144,2	1,105	285,6	1,034
2048	159,4	1,044	291,7	0,023
4098	166,6	1,087	301,4	1,033
8192	156,8			

Таблица 12

HCl-соль гидроксиламина

v	A — в метиловом спирте		B — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	54,39		102,9	
32	62,18	1,143	107,8	1,047
64	69,52	1,118	112,8	1,047
128	75,98	1,092	119,1	1,055
256	81,21	1,069	126,8	1,064
512	85,15	1,048	138,1	1,090
1024	87,30	1,025	156,3	1,132
2048	85,70	1,019	187,2	1,198
4096	—	—	241,5	1,290
8192	—	—	301,9	1,250
16384	—	—	379,0	1,258
32768	—	—	415,7	1,094
65536	—	—	432,5	1,041

Таблица 13

Иодистый триметилсульфин $(CH_3)_3SJ$

v	В этиловом спирте	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
68,71	17,44	
137,42	29,97	1,719
274,84	34,71	1,158
549,68	39,45	1,136
1099,36	43,44	1,101

Таблица 14

Иодистый триметилсульфин $(CH_3)_3SJ$

v	А — в метиловом спирте		В — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
8	—		87,68	
16	—	—	94,45	1,077
32	—	—	100,2	1,060
64	83,75	—	104,3	1,042
128	92,60	1,106	107,4	1,029
256	101,4	1,081	109,2	1,017
512	106,1	1,059	110,7	1,013
1024	110,2	1,039	112,6	1,016
2048	113,3	1,028	114,0	1,013
4096	116,5	1,028	115,4	1,013
8192	116,5	1,0001	117,5	1,018

Таблица 15

Иодистый триэтилсульфин $(C_2H_5)_3SJ$ *

v	А — в метиловом спирте		В — в воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	61,34		81,68	
32	70,66	1,152	88,06	1,078
64	80,37	1,137	93,71	1,064
128	89,45	1,113	97,52	1,041
256	97,54	1,090	101,0	1,036
512	104,5	1,072	104,5	1,034
1024	110,1	1,053	107,6	1,030
2048	114,6	1,040	110,6	1,028
4096	117,4	1,025	114,2	1,033
8192	121,9	1,038	—	—
16384	127,2	1,042	—	—

* Электропроводность этого сульфина в алкоголе была недавно определена Каррара [14].

Таблица 16

Иодистый станндиэтил $(C_2H_5)_2SnJ_2$

v	А и В — в метиловом спирте				С — в метиловом спирте + + 2% воды	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_{v_1}}$
16	6,969				13,58	
32	9,601	1,377			18,55	1,371
64	13,23	1,378	13,28		25,17	1,357
128	18,23	1,377	18,25	1,374	33,76	1,342
256	24,92	1,368	25,01	1,371	44,90	1,330
512	34,27	1,375	34,08	1,362	58,82	1,310
1024	46,26	1,352	45,86	1,346	76,0	1,289
2048	61,79	1,339	61,12	1,332	96,12	1,265
4096	—	—	—	—	117,9	1,226

Таблица 17

Иодистый станндиэтил $(C_2H_5)_2SnJ_2$

v	В воде	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
128	281,0	
256	316,6	1,137
512	355,8	1,124
1024	393,1	1,105
2048	424,0	1,078

Таблица 18

Иодистый станнтриэтил $(C_2H_5)_3SnJ$

v	В метиловом спирте	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	9,792	
32	13,19	1,348
64	17,94	1,331
128	23,77	1,326
256	30,99	1,304
512	39,76	1,282
1024	48,87	1,229

ность, но это зависит от гидролиза: спиртовый раствор нейтрален, водноалкогольный же имеет ясно кислую реакцию.

Такому же закону следует иодистый станнтриэтил (табл. 18).

Таблица 19

Фумароидная диметилянтарная кислота

v	В метиловом спирте	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
16	0,0601	
32	0,1040	1,740
64	0,1877	1,796
128	0,3469	1,848
256	0,6720	1,937
512	1,314	1,955

Таблица 20

Щавелевая кислота

v	В метиловом спирте	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
8	0,5591	
16	0,6984	1,249
32	0,9076	1,299
64	1,209	1,332
128	1,631	1,359
256	2,199	1,349
512	3,075	1,398

Таблица 21

Иодноватая кислота

v	В метиловом спирте	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
256	0,7883	
512	1,406	1,78
1024	2,093	1,485
2048	4,133	1,974

Что касается изученных нами кислот, то только щавелевая кислота (табл. 20) ведет себя в метиловом спирте как слабый электролит; $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ для фумароидной диметилянтарной и иодноватой кислот (табл. 19 и 21) приближается к двум.

Исследование растворов в метиловом спирте в указанном выше направлении нами продолжается с целью убедиться, насколько, в общем, отношение спиртовых растворов солей по их электропроводности сходно с отношением водных растворов.

Апрель 1896 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hartwig. Wied. Ann., 33, 58, 1888.
2. И. А. Каблуков. Диссертация. М., 1891; Z. phys. Chem., 4, 492, 1889.
3. A. Wakeman. Z. phys. Chem., 11, 49, 1893.
4. M. Wildermann. Z. phys. Chem., 14, 231, 1894.
5. Philosophic. Mag., 377, 1887.
6. Пашков. Об электропроводности спиртовых растворов нескольких солей. Харьков, 1892.
7. Inaugular — Disseration, Halle, 1892.
8. Z. phys. Chem.
9. C. Schall. Z. phys. Chem., 14, 701, 1894.
10. C. Schall. Z. phys. Chem., 19, 669, 1896.
11. W. Ostwald. Lehrbuch d. allg. Chemie, 2.
12. I. E. Trevor. Z. phys. Chem., 10, 352, 1892.
13. A. A. Noyes. Z. phys. Chem., 11, 495, 1893.
14. Carrara. Gaz. Chim. Ital., 513, 1895.

УГОЛЬ КАК «ПРОТИВОГАЗ» [170]

Совместно с В. С. САДИКОВЫМ

Издание Хим. комитета при Гл. арт. управлении, Противогазов. отд., Петроград. 1918, стр. 1—48

В конце зимы 1915 г. впервые, как известно, появились сведения о том, что немцы на французском фронте начали применять новое орудие борьбы — газовые атаки ядовитыми и удушающими средствами. В мае и начале лета того же года последовало со стороны неприятеля несколько таких атак, одна вскоре после другой, и на нашем фронте жертв было много. Немедленно, как со стороны правительственных учреждений, так и общественных организаций, было приступлено к обсуждению мер по охране жизни и здоровья наших войск. Создавались разные типы противогазов, обсуждались вопросы о природе ядовитых веществ, употребляемых немцами, и в связи с этим предлагались определенные меры предохранения от газов. Все эти меры сводились к выработке разнообразных рецептов, в состав которых входили те или другие ингредиенты, долженствовавшие химически связывать ядовитое начало. Пока вопрос шел о газовых волнах, состоящих из хлора, борьба с ними представлялась не особенно трудной, так как можно было подыскать щелочной поглотитель, который легко справлялся бы с хлором. Но вскоре вопрос о борьбе с удушающими газами стал особенно острым, как только выяснилось, что противник применяет не только хлор, но и другие ядовитые газы и пары. Стало необходимым все более и более усложнять поглощающую среду новыми составными частями, дабы сделать ее способной последовательно связывать хлор, фосген, синильную кислоту и прочие удушающие и отравляющие начала. Задача чрезвычайно осложнялась, и найти или изобрести поливалентный химический поглотитель, который бы прочно и быстро связывал кислые, щелочные и нейтральные ядовитые газы и пары, представлялось делом почти неразрешенным. Тем не менее естественным казалось с химическими ядовитыми телами вести борьбу химическими же средствами, и в эту преимущественно сторону направлены были заботы и усилия в работах всех лиц, стремившихся облегчить страдания армии от новых неслыханных приемов ведения войны.

В начале лета 1915 г. в Санитарно-техническом отделе Русского технического общества несколько раз рассматривался вопрос о газовых атаках неприятеля и мерах борьбы с ними. В официальных сообщениях с фронта подробно описывалась обстановка газовых атак, случаи поражения от них и немногочисленные случаи спасения солдат, находившихся на передовых позициях. Сообщалось, что те оставались в живых, кто прибегал к



Образец первого в мире угольного противогаза Зелинского, 1916 г.

таким простым средствам, как дыхание через тряпку, смоченную водой или уриной, или дыхание через рыхлую землю, плотно касаясь ее ртом и носом, или, наконец, спасались те, кто хорошо покрывал голову шинелью и спокойно лежал во время газовой атаки. Эти простые приемы, спасавшие от удушения, показывали, что в то время, по крайней мере, концентрация газов в воздухе была хотя и смертельно ядовитой, но все же незначительной, раз можно было спасти себя такими простыми средствами.

Это последнее обстоятельство произвело на нас большое впечатление, и, обсуждая затем вопрос о возможных мерах борьбы с газовыми атаками, мы решили испробовать и применить также простое средство, действие которого было бы вполне аналогично действию материи солдатской шинели или гумусу почвы. Как в том, так и в другом случае, ядовитые вещества не химически связывались, а поглощались или адсорбировались шерстью и почвой. Такое средство мы думали найти в древесном угле, коэффициент

адсорбции которого по отношению к постоянным газам, как это известно, много больший, чем для почвы.

Для борьбы с ядовитыми началами мы решили воспользоваться этой сильно выраженной поглотительной способностью угля. Уже первые поставленные нами в Центральной лаборатории Министерства финансов в Петрограде опыты по исследованию адсорбции древесным углем ядовитых газов и по применению его как твердого поглотителя дали положительные результаты для слабых, но все еще сильно ядовитых концентраций. Пригодность применения угля в наиболее простой обстановке доказывалась следующим опытом: в атмосферу одной из комнат лаборатории вводился хлор, фосген или оба эти газа одновременно в концентрациях 0,1—0,5 pro mille; оставаться в такой атмосфере нет никакой возможности, но если в носовой платок завернуть 40—50 *г* угля в мелких кусочках и плотно прижать их к лицу, закрыв глаза от разъедания фосгеном или хлором, так, чтобы весь вдыхаемый воздух проходил через уголь, то в такой комнате или камере можно спокойно пробыть в течение 10 или более минут. Эти результаты были вполне уже ободряющими, требовавшими дальнейшего испытания разных образцов древесного угля и конструирования наиболее подходящей оболочки для угольного респиратора.

Уже в начале июня 1915 г. в заседании Санитарно-технического отдела Русского технического общества мы впервые обратили внимание на возможность применения угля как среды, пригодной для адсорбции всех газов.

Для научного обоснования и практического решения поставленного вопроса требовался, однако, целый ряд предварительных опытов и исследований, что и составляло цель нашей работы. По отношению к адсорбции ядовитых газов уголь почти не был исследован, а потому предстояла необходимость собрать количественные данные по поглощению углем всевозможных удушающих газов и паров. К этой работе мы и приступили, а по выполнению ее убедились, что мысль применять уголь как защитное средство в газовых атаках правильна и научно вполне обоснована.

В это же время нам удалось показать, что соответственной обработкой древесного угля можно в значительной степени усилить поглощающую его способность, т. е. активировать его адсорбцию, и это обстоятельство еще определеннее ставило вопрос о всем значении и роли активированного угля в борьбе с газами. Совокупность всех полученных результатов по исследованию древесного угля различного происхождения, просто технического и искусственно активированного, а также и животного угля позволила Н. Д. Зелинскому выступить в Петрограде и Москве с докладами, в которых определенно уже ставился вопрос об угле как лучшем средстве для борьбы с удушающими веществами.*

* 13 августа в Москве на заседании Экспериментальной комиссии Всероссийского союза городов, 6 ноября в Петрограде в Центральном военно-промышленном комитете в

Из приведенных в этих докладах данных следовало, что, испытывая древесный уголь в наших условиях, т. е. при обыкновенном давлении и обыкновенной температуре, мы имели дело с угольным противогазом, вполне насыщенным воздухом и парами воды, т. е. с телом, которое в отношении адсорбции находилось в равновесии с окружающей воздушной средой.

Появление другого газа в окружающей уголь атмосфере создает для последнего иные условия, при которых уголь стремится принять участие в распределительном равновесии по отношению к появившемуся новому газу, являясь относительно этого газа как бы воздушно пустым. Таким образом, быстро устанавливается в последовательных слоях угольного поглотителя равновесие между твердой и газообразной фазой, подобно тому, как таковое же равновесие устанавливается при распределении какого-либо вещества между двумя растворителями. Однако не надо забывать, что при адсорбции газов углем мы не имеем равномерного распределения газа внутри адсорбирующей среды; здесь нет полной аналогии с раствором газа в твердом теле. Адсорбируясь в угле, газ ложится в нем слоями с быстро убывающей их концентрацией, и общее диффузионное равновесие во всей массе угля если и достигается, то во всяком случае очень медленно. Последнее обстоятельство особенно важно и в связи с большой начальной скоростью адсорбции отчетливо подчеркивает пригодность угля для намеченной нами цели.

Несмотря на многочисленные работы, произведенные до сих пор над явлениями адсорбции газов древесным углем, истинная природа этого явления остается еще мало разъясненной. Наиболее вероятно представление, по которому уголь рассматривается как сильно переохлажденная жидкость, которая, оставаясь в твердом агрегатном состоянии, обладает сильно выраженными растворяющими свойствами жидкой фазы.

Для угля как поглотителя безразличен (что имеет первостепенное значение) химический характер (кислый, средний и щелочной) адсорбируемых им газов.

Вот эти-то соображения, основанные на опытных данных, и побудили нас обратить особенное внимание на уголь, как на универсальный твердый противогаз, при целесообразном применении которого можно было ожидать надежной защиты от всех удушающих газов и паров, какого бы они ни были происхождения.

Не менее вероятным представляется нам, что в сильно развитом капиллярном строении древесного угля можно видеть одно из главных условий, определяющих его большую поглотительную способность.

Подотделе по борьбе с удушающими газами и 15 ноября в Военно-химическом комитете, 24 ноября того же года в заседании упомянутой Экспериментальной комиссии в Москве.

Всем известный обыкновенный древесный уголь, получаемый обжиганием дерева, представляет собою в высшей степени своеобразное с точки зрения физических свойств скважистое тело. По определениям Юона, в техническом березовом угле, применяемом в металлургической промышленности, твердой углистой массы заключается лишь 29,7% объема угля, а 72,3% занято мельчайшими порами, заполненными воздухом. Степень пористости угля зависит как от условий обжига, так и от его породы. Угли, исследованные Юоном, заключали от 73,4 до 75,4% углерода, и следовательно, их углистая масса состояла еще отчасти из кислородных и водородистых соединений углерода и была пропитана примесями графитовых кислот и высших углеводородов.

Приготовленный нами активированный уголь, о котором будет сказано подробнее в дальнейшем изложении, заключает углерода от 94 до 95% и отличается еще более выраженной поглотительной способностью по отношению к газам, жидкостям и к веществам, находящимся в растворе.

Содержание воздушных пор в угле Юон определял таким образом: он вырезывал из угля кубики, затем поверхность их покрывал слоем парафина и взвешивал гидростатически, вводя поправку на приставший парафин. Принимая во внимание уд. вес воздуха и уд. вес чистой углистой массы, не содержащей воздуха, можно вычислить емкость пор по следующей формуле:

$$0{,}0013X + A(1 - X) = B,$$

где 0,0013 — уд. вес воздуха по отношению к воде, A — уд. вес чистой углистой массы, B — уд. вес куска угля и X — пороемкость угля.

Такое же представление о пористости угля можно получить насыщением угля водой (Губанов).

Пороемкость активированного угля мы определяли погружением угольных параллелепипедов в бензол, хлороформ и бромистый этилен. Активированный уголь поглощает 35,1% бензола, 59,0% хлороформа, а бромистого этилена 86,9%, что дает содержание воздушных пор в 87,95 87,90, 88,30%. Уголь поглощает, таким образом, разные жидкости пропорционально их удельным весам. Эти наши определения относятся к углю средней активности в 30% по хлору. Вообще нужно заметить, что уголь, подобно губке, тем больше поглощает воды и всякой иной жидкости, чем пористее, и следовательно, чем активнее он. В бензоле, хлороформе и воде, как на холоду, так и при нагревании, быстрее насыщается названными жидкостями уголь с высокой активностью и раньше погружается в них, нежели уголь, обладающий меньшей активностью.

Как выше указано, уже в сравнительно слабо активированном угле углистая масса занимает лишь около 12% объема угля, а 88% приходится на пороемкость его. В сильно активированных углях пороемкость эта выразится свыше 90% объемной массы.

Углю свойственно твердопенистое строение, аналогичное жидкопенистому строению протоплазмы, принимаемому Бютчли.

Весьма трудно исчислить величину поверхности углистой массы, находящейся в состоянии пузырчатого распределения в воздушной среде, которая по отношению к углю является как бы дисперсионной средой. Уголь во многих отношениях напоминает гидрогели (студенистые тела), но в нем вода замещена воздухом или газами, и подобно тому как гидрофильный гель жадно впитывает в себя воду, аэрофильный уголь жадно поглощает газы. Уголь может быть рассматриваем как своеобразный аэро- или пневмоколоид, состоящий из углистой массы и карбосферы, заполняемый воздухом или газами.

Менделеев объясняет поглотительные свойства угля явлением прилипания газов к твердому телу, точно так же как жидкости обладают способностью прилипать к различным телам. Однако из всех твердых пористых тел только у угля эта особенность столь сильно выражена. Бунзен при исследовании адсорбции угольной кислоты стеклом (тончайшими стеклянными нитями) определил общую боковую поверхность их и нашел, что 1 *г* этих нитей обладает поверхностью в 0,0945 *м*². Адсорбция угольной кислоты стеклом незначительна и, как мы знаем, она много меньше, чем для угля.

Бунзен * нашел, что поверхность стеклянных нитей, в силу капиллярных влияний, сгущает водяные пары в виде тонкой водяной пленки, точно им измеренной и очень прочно удерживаемой поверхностью стекла даже при высоких температурах. Эта пленка испаряется вполне только при 503°, но при 468° она еще существует на поверхности стекла, что показывает, под каким громадным давлением находится тончайший водяной слой, если давление его паров уравновешивается капиллярной силой стеклянных нитей. При 215° давление паров воды равно 20,7 *атм*, а затем с повышением температуры оно быстро возрастает.

Если вода так прочно удерживается поверхностью стекла, то во сколько же раз она и прочие пары сильнее должны поглощаться и еще прочнее удерживаться таким, имеющим столь развитую систему пор, твердым телом, как уголь? Если явления адсорбции газов твердыми телами зависят не только от физической природы тела (поглотителя), но и от величины его поверхности, поверхностей его энергии, то было бы любопытным составить себе хотя бы приблизительное представление о поверхности единицы веса такого поглотителя, как уголь. Не нужно забывать, что чем больше дезаггрегировано какое-нибудь твердое тело, тем больше выражена его поверхность при одной и той же единице веса.

Принимая микрокапиллярное строение древесной коллоидальной массы угля, мы можем допустить, что конечные элементы ее состоят из от-

---

* Ann. Phys. u. Chemie., N. F., **20**, 545, (1883); **24**, 326 (1885).

дельных сетчато-связанных между собой ячеек чрезвычайно малой емкости. Ячейки эти и есть те центры, которые прочно удерживают проникающие в них частицы газов, сгущают их и сильно понижают упругость их паров. Сделаем допущение, что объем ячеек угля соизмеряется кубическим микроном μ^3, тогда в 1 *мл* угля будет заключаться 10^{12} μ^3. Принимая 1 *г* угля в среднем занимающим 2,5 *мл*, получим $2{,}5 \times 10^{12}$ μ^3 в 1 *г* угля, т. е. 2500 млрд. пор или ячеек. Так как каждый кубический микрон ограничен шестью плоскостями, равными 1 μ^2, то общая поверхность 1 *г* угля, выраженная в μ^2, будет равна

$$6\times2{,}5\times10^{12}=15\times10^{12}.$$

Так как далее в 1 *см*^{2} заключается 10^8 μ^2, то, чтобы выразить поверхность, занимаемую 1 *г* угля, в кв. сантиметрах, мы должны взять отношение

$$\frac{15\times10^{12}}{10^8}=150\,000 \text{ см}^2, \quad \text{или} \quad 15 \text{ м}^2;$$

100 *г* угля будут иметь поверхность в 1500 *м*^{2}.

Таким образом, 100 г угля занимают поверхность 1500 м^2, это при том условии, что емкость ячеек равна 1 μ^3. Но если сделать предположение, что величина отдельных угольных ячеек не меньше 0,1 μ^3, то тогда число их будет больше, и 1 *г* угольной массы займет поверхность, равную 15 000 *м*^{2}. 100 *г* угля будет отвечать поверхность в 1500 тыс. *м*^{2}, или 1,5 *км*^{2}. Сравнивая эту столь развитую поверхность угля с поверхностью стеклянных нитей, видим, что уголь обладает поверхностью в 158 730 раз большею, чем равная ему единица веса стеклянных тончайших нитей. Вот на какой огромной поверхности происходит явления прилипания или адсорбции газов углем.

Последнее предположение о соизмеримости капиллярной сети угля миллимикронами становится вероятным, принимая во внимание что для геля кремневой кислоты Вигмонди и Андерсон *, исходя из микрокапиллярного строения, недавно нашли диаметр его капилляров равным об 2,75 до 6 $\mu\mu$. Это уже порядок величин, которыми измеряются наиболее короткие (рентгеновские) световые волны.

Очень тонкая пористая структура геля кремневой кислоты доказывается по Зигмонди, погружением геля в коллоидальные и кристаллоидные растворы. Молекулы растворителя и кристаллических веществ свободно внедряются в гель, тогда как ультрамолекулы коллоидальных растворов удерживаются на поверхности геля.

Способность удерживать и как бы отсеивать ультрамолекулы коллоидальных тел особенно свойственна, как мы могли констатировать, акти-

* Zsigmondi, Anderson. Z. phys. Chem., 88, 191 (1914).

вированному углю, ему, как твердому коллоиду, присущи многие черты и особенности, найденные для геля кремневой кислоты.

Воздух, заключенный в этом теле, находится, как вычисляет Ван-Беммелен, под давлением до 4 *атм*.

Так как пористость угля гораздо сильнее выражена, чем пористость геля кремневой кислоты, и объемы поглощаемых углем газов во много раз превышают поглощения гелями газов вообще, то адсорбированные углем газы должны находиться в нем под громадным давлением. Последнее обстоятельство и есть один из главнейших факторов в явлениях адсорбции углем газов и паров. Между критической температурой данного газа или пара и степенью его адсорбции при температуре опыта существует прямая зависимость. Только те газы будут обладать максимальными коэффициентами адсорбции, критические температуры которых лежат гораздо выше температуры, при которой производится опыт, так как только при этих условиях давление, под которым находится газ в порах, может сгустить его в капельножидкое состояние.

По опытам Соссюра, проведенным сто лет назад, буковый уголь поглощает 90 объемов аммиака, 35 объемов углекислоты, 40 объемов закиси азота, 85 объемов хлористого водорода. Уголь кокосовых орехов, по Фавру *, поглощает 178 объемов аммиака, 97 объемов углекислоты, 99 объемов закиси азота, 166 объемов хлористого водорода.

Обыкновенный технический уголь, находящийся в воздушно-равновесном состоянии, заключает в своей карбосфере не только элементы воздуха, но и некоторую часть газообразных продуктов сухой перегонки церева, как то: углеводороды, смолы, окись углерода, углекислоту. Кроме того, нужно иметь в виду, что уголь обладает избирательной адсорбцией. При нагружении воздушно-пустого угля воздухом. уголь адсорбирует кислорода большее количество, чем азота. Дьюар показал, что уголь, погруженный в жидкий воздух, заключал 56% кислорода. Если уголь, нагруженный кислородом, внести в атмосферу смеси разных объемов водорода и углекислоты, то адсорбционное равновесие будет достигнуто при содержании в карбосфере на один объем водорода 10 или 12 объемов углекислоты.

Уголь воздушно-равновесный, несомненно, должен обладать значительно меньшей поглотительной способностью, чем уголь воздушно-пустой. Эта способность для обыкновенного угля представлялась бы небольшой, если бы уголь не обладал помимо избирательной адсорбции, еще поливалентностью, т. е. если бы уголь не был способен даже в состоянии определенной газонагруженности захватывать газы, не находящиеся еще в его карбосфере, и притом некоторые газы поглощать с излюбленным предпочтением. Уголь, насыщенный каким-либо газом, поглощает другой

* P. Favre. An. Chem. u. Phus., 5, 1, 209 (1874).

газ, являясь по отношению к этому газу как бы воздушно-пустым; он отличается свойством вакуумоемкости, т. е. массу угля можно представить себе как эвакуированный эксикатор, входное отверстие в который закрыто только для того газа, который уже поглощен углем.

Применимость угля в воздушно-равновесном его состоянии в качестве поглотителя всевозможных удушающих газов и паров оказалась еще в большей степени осуществимой ввиду обнаруженной нами возможности сообщать древесному углю увеличенную поглощающую способность, ввиду возможности активировать уголь.

Процесс активации угля состоит в целесообразно поставленном обжиге при надлежаще высокой температуре — около 900°, при соблюдении некоторых условий, подробно рассмотренных в основном нашем труде. Для получения высокоактивного угля необходимо не только удаление «прилипших» продуктов сухой перегонки дерева, но и достижение предельного индифферентного состояния всей угольной массы, т. е. такого состояния, когда остаточные реакции начинают протекать настолько замедленно, что не предвидится опасений накопления в угле газообразных продуктов разложения и окиси углистой массы.

Для измерения активности угля могут быть избраны самые разнообразные методы. Можно устанавливать активность угля: 1) по тепловому эффекту, имеющему место при адсорбции углем газов и паров; 2) по степени обесцвечивания окрашенных растворов, индигокармина, карамели, мелассы; 3) по поглощению извести из раствора сахарата кальция; 4) по поглощению углем амилового спирта, сложных эфиров, альдегидов, фурфурола и т. д. Насколько уголь является поливалентным поглотителем, настолько же многообразны могут быть и способы определения его активности.

Ввиду поставленной нами специальной задачи изучить отношение угля к удушающим парам и газам, мы остановились для определения активности угля на хлоре, как удушающем средстве, наиболее применяемом нашими врагами в настоящей войне.

Навеска угля, взятая в U-образной трубке, снабженной двумя притертыми кранами и двумя отводными отростками, насыщается при комнатной температуре в течение 20 мин. током сухого хлора, получаемого из перекиси марганца и соляной кислоты или реакцией последней на марганцевокислый калий. Уголь поглощает хлор, причем это поглощение сопровождается более или менее сильным разогреванием. После охлаждения разогретой трубки пропускание хлора продолжается еще минут десять, и затем U-образная трубка взвешивается при закрытых кранах. Привес угля, перечисленный на процент веса угля, составляет величину абсолютной активности угля. При насыщении угля хлором последний вытесняет часть адсорбированной углем влаги и может ее уносить с струей хлора, что имело бы последствием уменьшение привеса угля и по-

служило бы к неправильной оценке активности. Ввиду этого следует учитывать влажность, вытесняемую из угля током хлора, и включить маленькую трубочку с прокаленным сернокислым натрием.

Часть поглощенного углем хлора довольно прочно удерживается углем. При пропускании через насыщенный хлором уголь тока сухого воздуха в течение 2 час. механически удаляется в зависимости от качества угля от одной трети до половины хлора; оставшаяся, более прочно удерживаемая углем часть хлора характеризует остаточную активность угля или его полезное действие; эта часть удаляется только при нагревании угля до 100° и выше.

Предельное насыщение каким-либо газом или паром угля и то, что мы называем полезным действием его, вполне определяют степень активности углистой массы, а следовательно, и пригодности ее как противогаза. Чем больше предельное насыщение, тем больше и полезное действие угля. В хорошо приготовленном активированном угле полезное действие всегда превышает половину общего или предельного насыщения.

Во время защитной работы угольного противогаза он никогда не может достигнуть предельного насыщения ядовитым веществом, так как за границей адсорбции, которая определяется полезным действием, мы будем иметь в угле наслоения газов, непрочно им удерживаемые и легко из него выносимые током воздуха.

Таким образом, мы не должны забывать, что общая масса поглощенного газа резко дифференцируется на две части: прочно связываемую углем и непрочно им удерживаемую. Эта последняя легко удаляется не только продуванием или выветриванием на открытом воздухе, но и от механических действий, как, например, встряхивание или распыление. Более прочно удерживаемая часть не только не удаляется продуванием через уголь воздуха, но и остается в нем при сильном эвакуировании угля и даже при повышении температуры.

В этом отношении нагруженный до предела газом уголь напоминает пересыщенные или переохлажденные соляные растворы, находящиеся в ложном или неустойчивом равновесии. Достаточно толчка, введения крупинки кристалла, даже постороннего тела или пропускания воздуха через такой раствор, чтобы быстро привести его в устойчивое равновесие, следствием чего является массовое выпадение кристаллов соли, окруженных маточным раствором, концентрация которого определяется коэффициентом растворимости соли в воде и ее температурой. Представление о пересыщенных водных растворах всецело можно перенести на адсорбционные растворы газа в угле и различить здесь, как и там, состояние неустойчивого и более устойчивого равновесий. Так как активность древесных углей по хлору, или их абсолютная хлороемкость, до сих пор никем не определялась, то мы произвели в этом направлении исследование ряда технических углей различного происхождения.

Уголь кучевого обжига из осины имеет активность по хлору 5,0, сосновый уголь 3,12; пихтовый 2,8; еловый 3,2; ольховый уголь, обожженный под песком, 7,5; буковый уголь простым обжигом дерева 6%. Уголь из пальмы (самшит) имеет активность 2,0, а уголь из японского тростника 2,33; ретортный уголь из бересты 1,24, ретортный уголь из березы 5,5%. Тополевый уголь обладает активностью 8,48%. Березовый и липовый уголь вторичного технического обжига имеет активность от 8 до 12%.

Что касается активности углей недревесного происхождения, то она варьирует в широких пределах в зависимости от природы органического вещества и от условий его обжига.

Минимальную активность дал нам уголь, приготовленный простым обжигом из яичного альбумина (0,15%). Цейлонский графит имеет активность 0,3; нефтяной уголь, полученный разложением нефти, обнаружил активность 0,4; уголь из сахара 2,1; уголь из крахмала 10,1%. Сажа обыкновенная обладает активностью 20,2%. Высокими активностями отличаются костяной и кровяной угли. Костяной уголь, промытый соляной кислотой, имел активность 35,08%.

Каменный уголь (Лисичанских копей) показывает активность 21,8; торф 17,7% и торфяной кокс 22,2%. Активность каменных углей в общем невелика и сильно варьирует в зависимости от плотности и рыхлости этих углей.

Весьма высокой поглотительной способностью, как известно, отличаются угли, приготовленные посредством обжигания крови с поташом и промывания полученного кровяного угля водой. Один из приготовленных нами препаратов кровяного угля в его воздушно-сухом состоянии обнаружил активность 83,17, при полезном действии в 33,8%. Количество хлора, поглощенного 1 *г* кровяного угля, было равно 261,5 *мл*, а количество хлора, удерживаемое этим углем после двухчасового продувания воздуха, равно 106,3 *мл* на 1 *г* угля. Насколько кровяной уголь является сильным поглотителем, видно по сравнению с обыкновенным углем, который поглощает всего только на 1 *г* 35,9 *мл* хлора.

Поразительная разница между активностью легкодоступного древесного и дорогостоящего кровяного угля побудила нас предпринять работу по вопросу о том, нельзя ли теми или другими искусственными приемами поднять адсорбцию древесного угля, дабы приблизить поглотительную его способность к таковой же кровяного угля, который ввиду его порошковатости и рыхлости не может с успехом быть применен для наполнения респираторов.

Путем обработки липового угля поташом, прокаливания его, промывания водой и высушивания удается повысить начальную его активность от 11,2 до 24,84. Такой активированный уголь поглощает на 1 *г* 78,11 *мл* хлора при 0° и 760 *мм*, или 83,9 *мл* при обыкновенной температуре.

Еще проще достигается активирование угля повторным обжигом его

при смачивании летучими органическими веществами (древесный спирт, ацетон, обыкновенный эфир, алкоголь, водный спирт), а также водой. Последнее обстоятельство значительно упрощает получение активированного угля. Температура обжига должна быть 800—900°, не ниже. Пары воды, прочно удерживаемые углем при высокой температуре, вступают с ним в реакцию и дают водяной газ ($CO+H_2$). Часть угля при этом сгорает, но пористость его увеличивается, а параллельно с ней и активность угля повышается. Нам удалось таким приемом повысить активность древесного угля до 62, т. е. значительно приблизиться к хлороемкости кровяного угля. В заводских условиях мы получали в среднем угли с активностью в 35—40%.

Обратимся к поглотительной способности угля в отношении к различным удушающим газам и парам.

Все наши определения были сделаны с углем воздушно-сухим, приобретшим равновесное состояние по отношению к окружающему его воздуху, т. е. насыщенным всеми составными частями воздуха и парами воды.

Паров брома березовый обыкновенный уголь поглощает 66,9% своего веса, а липовый 79%. Кровяной уголь адсорбирует 137% брома. Любопытно, что наличие в угле влаги почти не понижает поглотительной способности по отношению к брому. Так, например, при 4,8% влажности уголь поглотил брома 66,5% веса угля, а при 100% влажности 69,1%.

Окислов азота ($NO_2+N_2O_4$) липовый уголь поглощает 23,2% от веса угля, а кровяной уголь поглощает 49,1%.

Сернистого ангидрида липовый уголь поглощает 20,2% веса угля, или 75,7 *мл*, при обыкновенной температуре на 1 *г* угля; а кровяной уголь поглощает 56,1%, что отвечает 210 *мл* сернистого ангидрида на 1 *г* угля.

Хлористого водорода липовый уголь поглощает 14,7%, или 97 *мл*, на 1 *г* угля.

Аммиака липовый уголь поглощает 8,67%, или 122,4 *мл*, на 1 *г* угля, а кровяной 14%, или 197,6 *мл*.

Перечисляя эти величины поглощения углем различных газов на объемы и сопоставляя их с данными Соссюра и Фавра, относящимися к воздушно-пустым углям, свежепрокаленным и эвакуированным, мы видим значительную разницу в величинах адсорбции.

Один объем воздушно-равновесного липового угля поглощает, по нашим данным, аммиака 49 объемов, хлористоводородного газа 38,8 объемов, сернистого ангидрида 30,3 объема.

На показанных примерах видна пониженная поглотительная способность обыкновенного древесного угля, находящегося в воздушно-равновесном состоянии.

Однако совершенно иную картину показывает активированный древесный уголь, который в воздушно-равновесном состоянии поглощает газы

в значительно большей мере и приближается в этом отношении к кровяному углю. В табл. 1 сопоставлены полученные нами данные, относящиеся

Таблица 1

Сравнительная таблица величин поглощения различных паров и газов обыкновенным древесным, активированным и кровяным углями

Природа поглощаемого газа	Количество поглощенного газа, % от веса угля		
	обыкновенный древесный уголь	активированный древесный уголь	кровяной уголь
Хлор	11,5	36,5 *	60,68
	11,0	61,8 *	
Бром	66,9	105,1	137,1
Фосген	12,81	46,0 *	97,0
		82,0 *	
Хлористый сульфурил	23,91	152,4	102,24
Сернистый ангидрид	20,22	—	56,1
Окислы азота	23,18	—	49,05
Хлористый водород	14,68	16,1	—
Аммиак	—	9,7	14,1
Синильная кислота	5,00	13,8 *	47,32
	11,2	19,4 *	
Мышьяковистый водород	0	15,7	23,3
Хлористый мышьяк	—	51,0	—
Угольная кислота	—	9,5	—
Формальдегид 40%	—	40,9	—
Уксусный альдегид при 23°	—	33,4	—
Эфир	8,5	38,7	—
» при 40°	—	19,2	—
Хлороформ	—	44,5 *	—
» при 65°	—	51,5 *	—
Сероуглерод при 50°	—	40,3	—
Бензол	—	26,0	—
Петролейный эфир	—	22,9	—
Бромистый бензол	—	92,2	—
Хлорпикрин	2,5	94,15	105,77
Хлорциан	—	48,6	—
Хлористый этил при 18°	—	22,9	—
Этиловый алкоголь	—	20,9	—
Муравьиная кислота	—	32,8	—

* Разные образцы активированного угля.

к адсорбции различных газов и паров углями: древесным (березовым и липовым) обыкновенным, древесным активированным и кровяным.

При рассмотрении предельных величин поглощения газов указанными углями резко бросается в глаза слабая поглотительная способность у обыкновенного древесного угля и сильно повышенная адсорбция у активированного древесного угля, который, например по отношению к хлору, дает 36,5 вместо 11,5 для обыкновенного угля.

Кровяной же уголь имеет активность по хлору еще высшую; она равна 60,8. Это не есть высшие искусственно достигаемые активности для древесного и животного углей. Нам удавалось неоднократно, ведя повторную активацию, приготовить активированный древесный уголь с адсорбцией 62% по хлору, и нет сомнения, что эта величина не является еще предельной. Для кровяного угля максимальное нагружение хлором, наблюдавшееся нами, было 83,2%. Поглощение фосгена обыкновенным углем равно 12,8, тогда как активированный уголь дает поглощение, равное 46, а кровяной 97%. Эта последняя является предельной величиной поглощения фосгена кровяным углем.

Что касается активированного древесного угля, то наблюдавшаяся нами предельная величина поглощения им фосгена была 82,7%. Угли, обладающие высокой активностью по хлору, являются высокоактивными и по отношению к фосгену.

Далее обращает на себя внимание сильно выраженное поглощение активированным углем паров хлористого сульфурила 152,4 по сравнению с обыкновенным углем 23,9 и даже с кровяным 102,2%.

Особенное внимание обращает на себя почти полное отсутствие поглотительной способности у обычного древесного угля по отношению к целому ряду слезоточивых (Lacrimantia) веществ: хлорпикрин, бромистый бензил, бромпропионовый эфир, кротоновый альдегид и проч. Активированный древесный уголь и кровяной уголь дают, напротив, очень высокие поглощения этих веществ.

Из таких ядовитых газов, как синильная кислота и мышьяковистый водород, которые в абсолютной массе в меньшей степени адсорбируются углем, все же наблюдается резкая разница между величиной поглощения этих веществ простым и активированным древесными углями.

Что явление усиленной адсорбции активированным углем распространяется на все почти пары, видно из данных приведенной таблицы: например, эфир поглощается обыкновенным простым углем в количестве 8,5%, тогда как активированным углем поглощается 38,7% при комнатной температуре и 19,2% при температуре угля в 40°. Предельное же поглощение эфира для наиболее активного угля найдено нами равным 82,8. То же самое наблюдается и по отношению к хлороформу, когда в зависимости от активности угля мы имеем величины поглощения хлороформа 44,5 и 92. Отсюда следует, что об активности угля можем составить себе правильное

представление, измеряя ее не только по хлору, но и по эфиру, хлороформу или другим легко летучим веществам. Такие жидкости, как эфир и хлороформ, имеют даже преимущество перед хлором, так как не вступают с углистой массой в присутствии влаги в химическое взаимодействие.

Далее в нашей таблице приведены поглощения углем химических соединений разнообразных функций, причем выяснилась высокая адсорбция их активированным углем. Чем выше хлороемкость активированных углей, тем в большей мере способны они поглощать пары органических соединений. Угли, отличающиеся высокой хлороемкостью, обладают высокой эфироемкостью, хлороформоемкостью и т. д. и наоборот.

В помещенной ниже табл. 2 мы даем сопоставления величин адсорбции разного рода углями хлора, фосгена и синильной кислоты, выражая величину адсорбции как в процентах к весу угля, так и в объемах. Древесный уголь взят наиболее активный.

Таблица 2

Природа газа	Величина адсорбции углем, %			Число объемов * газа, поглощаемого одним объемом угля		
	обыкновенным древесным	кровяным	активированным древесным	обыкновенным древесным	кровяным	активированным древесным
Хлор	11,0	83,2	61,8	13,5	112	83
Фосген	12,8	97,0	82,0	12,5	94	80
Синильная кислота	11,2	47,3	19,4	36	168	70

* Для выражения объемных отношений величин поглощения мы приняли уд. вес воздушно-сухого угля как в кусочках для древесного, так и в порошке для кровяного, равным 0,4; нужно, однако, заметить, что для древесного угля в кусочках с активностью в 34—40 уд. вес будет несколько ниже (около 0,35).

Обращая внимание на предельную адсорбцию углем трех главнейших ядовитых веществ — хлора, фосгена и синильной кислоты, выраженную в весовых единицах, нельзя не остановиться на сравнительно малой адсорбции синильной кислоты активированным углем. Поглощение синильной кислоты в 4 раза меньше, чем фосгена, и в 3 раза меньше, чем хлора. Выражая же адсорбцию активированным углем упомянутых газов в объемных отношениях, мы уже не видим значительной разницы: все три газа почти в одинаковых объемах поглощаются углем. Это обстоятельство подчеркивает, что активированному углю в большей степени, чем обыкновенному древесному углю, безразлична химическая природа адсорбируемых им веществ.

Приведенная адсорбция активированным углем синильной кислоты, выраженная в 70 объемов на 1 объем угля, присуща наиболее активным

препаратам древесного угля. Угли средней активности обнаруживают меньшее поглощение (12—14 вес.%), причем полезное действие, под которым обозначается, как раньше было показано, прочно удерживаемое углем количество поглощенного газа, неудаляемое продолжительным продуванием воздуха,— это полезное действие для синильной кислоты несколько ниже, как показывают наблюдения, нежели для других газов. В зависимости от степени активности угля, оно колеблется от 2,5% для простого угля до 9% для угля наивысшей достигнутой нами активности.

Для целей противогазовой борьбы, однако, крайне желательно было, применяя уголь, искусственно повысить его активность в отношении синильной кислоты, как наиболее опасного ядовитого газа. Нам удалось этого достигнуть, покрывая искусственно поверхность пор активированного угля тонкой пленкой закиси и окиси железа *. Присутствие окислов железа создает благоприятные условия дли химического связывания синильной кислоты и не нарушает физической природы угля как адсорбирующей среды. После пропускания паров синильной кислоты через такой специально активированный уголь на поверхности последнего заметно образование налета берлинской лазури. Полезное действие или прочное связывание синильной кислоты таким углем (ферро-углем), в котором окислов железа заключается 10—12%, выражается в 12,5% веса угля, т. е. в 3—4 раза меньше, чем это имеет место для древесного угля средней активности.

Нужно заметить, что такое искусственное введение в недра углистой активной массы окислов железа оказывает полезное влияние и на адсорбцию углем хлора и фосгена в том смысле, что окислы железа связывают хлористо-водородный газ, всегда образующийся в результате химической реакции хлора и фосгена на уголь, содержащий влагу. Таким образом, хлористоводородный газ, который, подобно синильной кислоте, благодаря малой своей плотности, слабее поглощается углем, в большом количестве удерживается ферро-углем, ввиду аддитивности двух явлений: адсорбции и химической реакции.

Однако нельзя сказать, что обработка угля теми или другими химическими соединениями непременно влечет за собою повышение его активности. Пропитывание или смачивание угля щелочами или иными веществами с последующим просушиванием или прокаливанием всегда ведет не к повышению, но к понижению адсорбционной способности угля вследствие того, что мельчайшие поры угля заполняются (засоряются) этими веществами и уменьшают соответственно газоемкость угля. После прокаливания вещества, пропитывавшие уголь, должны быть удалены из него энергичным промыванием.

Только в некоторых случаях, как выше обращено было внимание, возможно после промывания и последующего прокаливания покрыть поры

* Как это делается, изложено в нашем основном труде.

угля тончайшей несмываемой пленкой, например, окиси и закиси железа, которая, не засоряя пор, не понижает первоначальной активности угля.

Мышьяковистый водород ArH_3 — также один из чрезвычайно опасных газов, а потому и его отношение к активированному древесному и кровяному углям было испытано. При этом оказалось, что древесный активированный уголь поглощает мышьяковистого водорода 15,7%, кровяной же — 23,3%. Наблюдения показали, что адсорбированный мышьяковистый водород очень подвижен в массе угля и легко переносится током индифферентного газа (водород) из одного слоя в другой. Но если индифферентный газ заменить воздухом, что в реальных условиях пользования угольным противогазом и будет иметь место, то замечается энергичное окисление мышьяковистого водорода, и уголь сильно разогревается. При замене воздуха кислородом окисление мышьяковистого водорода протекает настолько энергично, что уголь докрасна накаляется. Активный уголь является контактной массой, весьма благоприятствующей окислению кислородом воздуха мышьяковистого водорода. Ряд опытов показал, что от 40 до 50% поглощенного углем мышьяковистого водорода окисляется в мышьяковую и мышьяковистую кислоты. Значительное присутствие последних в угле доказано было с несомненностью реакциями. Мы видим, следовательно, что активированный уголь не только поглощает мышьяковистый водород, но одновременно и ускоряет его окисление, т. е. действует как поглотитель и катализатор. Говоря о поглощении активированным древесным углем мышьяковистого водорода, необходимо особенно подчеркнуть то обстоятельство, что обыкновенный простой древесный уголь поглощает лишь следы мышьяковистого водорода. Здесь, как и во многих других случаях, вновь резко выступает особая роль в борьбе с ядовитыми началами именно активированного угля, а не обыкновенного простого угля технического производства.

Подобное же отношение к активированному углю наблюдается для хлористого мышьяка и для хлорного олова, применяемых в качестве отяжелителей паров синильной кислоты. Оба указанных вещества активированным углем поглощаются в значительной степени. При пропускании тока сухого воздуха сначала через нагретый до 75—80° хлористый мышьяк (т. кип. 134°), а затем через активированный уголь мы можем констатировать нагружение последнего хлористым мышьяком по истечении 2 час. пропускания — в количестве 10,9% веса угля; по истечении 13 час. пропускания достигаем предельного насыщения в 51%.

При пропускании тока воздуха при обыкновенной температуре через хлорное олово (т. кип. 114°) и затем через активированный уголь с активностью в 42% мы имеет поглощение хлорного олова углем, спустя 1 час равное 28,8% веса угля, а спустя 3 часа равное предельной величине насыщения в 36,7%. Ферро-уголь, обладающий хлороемкостью в 44,5, погло-

щает вдвое большее количество хлорного олова, а именно, спустя 3 часа около 60%.

Отмеченная выше способность активированного угля адсорбировать значительное количество самых разнообразных веществ не является мимолетной, быстро исчезающей при хранении угля. Напротив, при надлежащем проведении процесса активации повышенная адсорбция активированного угля не изменяется с течением времени. Из приводимого ниже примера (табл. 3) мы видим, что образец угля заводского производства почти не изменяет своей активности при хранении в течение года. Образец этот взят из партии, приготовленной в июне 1916 г. на городском газовом заводе в Петрограде обжигом увлажненного березового угля при температуре 825—850°.

Таблица 3

Время исследования угля	Величина активности	Число дней хранения угля	Условия хранения
22 июня 1916 г.	44,8	1	В закрытой банке
29 » 1916 г.	43,3	7	
24 августа 1916 г.	40,8	32	
30 ноября 1916 г.	42,3	128	
9 января 1917 г.	42,1	133	
10 марта 1917 г.	42,2	280	С ноября хранился в открытой банке в лаборатории
3 мая 1917 г.	41,4	292	
25 мая 1917 г.	39,2	313	
16 июня 1917 г.	38,7	325	

За 2 месяца активность с 44,8 понизилась до 40,8%, а затем при хранении на открытом воздухе она несколько поднялась и в продолжение месяцев оставалась строго постоянной, и лишь к концу мая и середине июня сего года, когда наступили очень жаркие дни в Петрограде, мы замечаем падение активности до 38,7, т. е. на 13% первоначальной активности. В жаркое время года, когда воздух более насыщен парами воды, уголь быстрее оводняется, что и вызывает понижение его активности по хлору. Зимой, когда атмосферный воздух сух и содержание влажности в нем падает, активность одного и того же образца угля всегда выше и не подвергается заметным колебаниям.

Таким образом, в зависимости от состояния атмосферных условий воздушно-сухой уголь будет давать в указанных границах изменение присущей ему активности.

Но если при активировании угля не было соблюдено условие по возможности полного удаления продуктов сухой перегонки и разложения нестойких промежуточных соединений, легко окисляемых (осмоляемых) и притягивающих влагу, то достигнутая непосредственно после обжига активность сильнее падает. Одним из признаков недостаточного обжига угля является его повышенная способность притягивать влагу. Чем лучше обожжен древесный уголь, чем больше процентов он содержит углерода, чем индифферентнее и однороднее его масса, тем он активнее и тем меньше у него гигроскопичность.

Так как в респираторе уголь находится под влиянием паров воды, уносимых выдыхаемым из легких воздухом, имеющим температуру 37°, а при адсорбции удушающих газов углем происходит довольно значительное разогревание, то отношение угля к водяным парам заслуживает более внимательного изучения.

Если рассматривать водяной пар, как легколетучее вещество, аналогичное парам удушающих веществ, то можно констатировать весьма характерное явление очень слабой поглотимости водяного пара углем. Пропуская через U-образную трубку, наполненную активированным углем, ток влажного воздуха при температуре в 40°, уже на вторую минуту мы можем наблюдать так называемый проскок водяных паров, что видно по посинению прокаленной сернокислой меди от влаги, проносимой воздухом через уголь. При более высокой температуре угля этот проскок будет моментальным. Активированный уголь, поставленный в эксикаторе над водой, адсорбирует пары воды при обыкновенной температуре крайне медленно, в противоположность парам эфира, хлороформа, сероуглерода и т. д. Скорость адсорбции паров воды измеряется сутками, а не минутами. Но тем не менее уголь, находящийся в эксикаторе над водой, постепенно оводняется, достигая того предела насыщения, за которым дальнейшее поглощение совершается уже чрезвычайно медленно: этот предел равен 29,3—37% влажности в зависимости от индивидуальных свойств препарата угля. Уголь, нагруженный до 31,2% влажностью посредством выдерживания его в эксикаторе над водой в течение 1440 час., при хранении на воздухе обезвоживается, постепенно теряя поглощенную им влажность, и спустя 480 час. возвращается к воздушно-равновесной влажности в 4,8%.

По мере искусственного оводнения угля в эксикаторе активность его падает. Это иллюстрирует табл. 4.

Уголь, утративший часть своей активности вследствие оводнения, восстанавливает ее при самом кратковременном накаливании и даже при нагревании при 150°. Стоит только удалить поглощенную углем влагу, и мы получим первоначальную его активность.

Приведем следующий пример. Уголь хранился в респираторе в продолжение 10 месяцев и затем был подвергнут продыханию в течение 75 мин. Активность угля в слое, прилегающем к ротовому отверстию рес-

Таблица 4

Продолжительность нахождения угля в эксикаторе над водой, сутки	Поглощение влаги углем, %	Активность на хлор	
		влажного угля	при расчете на воздушно-сухой уголь
0	0	41,6	41,6
1	5,2	33,7	35,4
2	7,2	30,7	32,8
3	10,9	33,1	33,3
4	14,1	31,3	36,3
5	16,5	26,0	30,2
9	23,5	24,0	29,6
15	23,0	23,3	28,7

пиратора, была 26,2 вместо 40 *. После высыпания угля из коробки и хранения его на воздухе активность возросла через 24 часа до 37,2, а через 48 час. до 45,8. Активность угля, взятого из внешнего слоя респиратора, прилегающего к входному отверстию, была равна 33,6, но после 24-часового пребывания на воздухе поднялась до 45,5.

Возьмем другой пример. Уголь из респиратора, поступившего с фронта и бывшего под действием газов в течение 2—3 час. во время обстрела, исследован спустя 4 месяца в лаборатории. Он показывал влажность 12,9% и имел активность 21,2. После просушивания угля в течение 2 час. при 150° активность возросла до 34,5. Если этот же увлажненный уголь оставить на короткое время на открытом воздухе, то активность его доходит до 33,8.

Приведем еще один пример, выясняющий степень изменения активности и характер этого изменения в зависимости от хранения угля в закрытом респираторе в течение годового периода. По вскрытии респиратора активность его угля оказалась равной 31,4, но стоило этому углю полежать на чистом открытом воздухе 8 час., как адсорбция повысилась до 41,4, а через трое суток она достигла уже величины 43,0, превышающей даже ту, какая была год тому назад (39%). Ближайшее исследование свежевынутого угля из такого респиратора показало, что из него нетрудно было при температуре 70° током сухого воздуха вытеснить свободную угольную кислоту, скопившуюся, очевидно, в нем в результате еще продолжающейся химической жизни угля. Параллельный опыт со свежеобожженным углем сколько-нибудь значительного содержания в нем угольной кислоты не показывает.

* Это была первоначальная активность воздушно-сухого угля, положенного в респиратор летом 1916 г.

Практический вывод отсюда тот, что хранение респираторов полезно было бы обставить такими условиями, которые по возможности не только предохраняли бы уголь от влияния влаги, но и не устраняли бы доступа к нему свободного воздуха, т. е. уголь в респираторе полезно было бы время от времени проветривать или сохранять в складах и других помещениях, не закрывая входного и выходного отверстий респиратора пробкой и крышкой. К сожалению, массовое хранение респираторов в таких условиях на фронте практически трудно выполнимо.

Несомненно, что в условиях почти герметического хранения в коробке респиратора уголь насыщался газами, развивавшимися при медленном остаточном разложении углистой массы, и эти продукты латентных химических процессов в угле адсорбировались им и понижали его активность. Но достаточно было провентилировать уголь своободным газообменом окружающей атмосферы, чтобы вполне возвратить ему утраченную хлороемкость. Еще быстрее этого можно достигнуть, нагревши короткое время уголь до 150°.

Таким образом, явление так называемого падения активности обусловлено не коренными изменениями физической природы угля, сообщенной ему процессом активирования, а теми перипетиями газового адсорбционного равновесия, которые переживает уголь в соприкосновении с окружающей его средой или которые вызываются процессами остаточного окисления внутри самого угля, если он не доведен до предельного, однородного, гомогенного состояния путем надлежащего ведения обжига.

Помимо высоких абсолютных величин активности и остаточного поглощения активированный древесный уголь обладает еще повышенной резвостью поглощения по сравнению с углем обыкновенным. Скорость адсорбции, однако, зависит и от природы адсорбируемого вещества. Выше мы имели случай показать, что водяные пары адсорбируются активированным углем крайне медленно и что предельное насыщение достигается не в течение минут, а в течение многих дней. Кроме химической природы поглощаемого углем вещества на скорость адсорбции влияет также степень ак-

Таблица 5

	Величина активности угля по хлору, %			
	11	26	39	51,4
В первую минуту поглощается (в % от величины предельного поглощения эфира)	26,7	31,1	34,3	46,0
Величина предельного поглощения эфира, исчисляемая в % веса угля	10,9	19,3	38,7	41,3

Таблица 6

Скорость поглощения эфира углями разной активности

Время нахождения угля в эксикаторе, мин.	Количество эфира, поглощенного углем, % от веса угля для угля с активностью в %				
	11		26	41,5	51,4 *
	в кусочках	в порошке			
1	4,0	6,0	6	12,0	19,0
2	7,4	7,0	10,5	12,9	20,1
3	6,0	7,1	12,3	16,8	25,8
5	7,7	8,5	13,9	16,2	31,6
10	9,8	9,7	17,1	21,5	34,6
15	9,1	9,3		20,8	33,4
20	10,6	11,2	19,3	22,8	40,2

* По хлору.

тивности угля. Табл. 5 показывает значение активности угля для скорости поглощения им эфира.

Из данных табл. 5 следует, что чем выше активность древесного угля, тем больше его предельное насыщение эфиром. Если это последнее примем за 100, то в первую минуту поглощается углями разной активности почти одинаковый процент величины предельного насыщения, т. е. чем активнее уголь, тем больше скорость его адсорбции (табл. 6).

Уголь поглощает одинаковое количество эфира и с одинаковой скоростью, как в виде кусочков, так и в виде порошка. По мере повышения активности угля возрастает количество эфира, адсорбируемого им в первые минуты, т. е. возрастает скорость адсорбции.

Скорость поглощения паров эфира активированным углем почти не зависит от влажности угля, что видно из следующей ниже табл. 7.

Активированный уголь, насыщенный парами воды до содержания в 30,5% от веса угля, оказывается в состоянии еще поглощать пары хлороформа, однако несколько медленнее, чем уголь воздушно-сухой.

Активированный уголь, насыщенный парами воды, поглощает такое же предельное количество паров хлороформа, как и воздушно-сухой, но только скорость адсорбции хлороформа оводненным углем почти в два раза меньшая, чем скорость адсорбции воздушно-сухим углем (табл. 8).

Что касается влияния химической природы соединений на скорость их адсорбции углем, то оно выясняется из сопоставления данных табл. 9.

Таблица 7

Время соприкосновения активированного угля с парами эфира, мин.	Количество поглощенного эфира, % веса угля		Время соприкосновения активированного угля с парами эфира, мин.	Количество поглощенного эфира, % веса угля	
	для воздушно-сухого угля	для угля, высушенного при 130°		для воздушно-сухого угля	для угля, высушенного при 130°
1	12,4	13,8	10	23,8	24,0
2	16,3	14,6	15	25,1	23,2
3	18,6	17,5	20	23,6	23,5
5	21,6	21,3	30	23,9	23,2

Таблица 8

Время соприкосновения угля с парами хлороформа, мин.	Количество поглощенного хлороформа, % от веса угля		Время соприкосновения угля с парами хлороформа, мин.	Количество поглощенного хлороформа, % от веса угля	
	для воздушно-сухого угля	для угля, насыщенного парами воды		для воздушно-сухого угля	для угля, насыщенного парами воды
1	22,0	18,1	15	51,0	29,1
2	24,4	15,0	20	51,1	39,7
3	25,2	11,7	20	60,5	42,8
5	35,2	17,2	24 часа	92,90	89,94
10	39,6	18,5			

Наибольшее количество адсорбируется активированным углем в течение первых 10 мин. эфира и сероуглерода 34,6 и 33,1%; затем следует хлороформ, поглощение которого в течение первых 10 мин. равно 18,3. Резко бросается в глаза очень медленная адсорбция паров воды.

Бром адсорбируется в условиях эксикатора в количестве 7% в течение 10 мин. Среди гомологического ряда спиртов наибольшей скоростью адсорбции активированным углем отличается метиловый; этиловый спирт поглощается вдвое медленнее, пропиловый почти в 6 раз, а амиловый в 22 раза медленнее, чем метиловый спирт. Бензол адсорбируется в 4 раза скорее толуола.

Таблица 9

Природа адсорбируемого вещества	Количество адсорбируемых паров в течение первых 10 мин.	Количество адсорбируемых паров в течение 1 часа	Величина предельного насыщения	Время, необходимое для достижения предельного насыщения, часы
Метиловый спирт	4,4	16,4	22,0	4
Этиловый »	2,1	9,1	20,9	8
Пропиловый »	0,8	3,1	20,5	24
Амиловый »	0,2	0,8	23,0	120
Хлороформ	13,3	36,9	44,5	24
Сероуглерод	33,1	33,6	37,0	0,5
Эфир	34,4	—	41,3	2
Бензол	3,5	17,0	26,0	4
Толуол	0,8	3,7	23,9	24
Пентан	3,5	17,0	22,9	2
Циклогексан	1,7	7,6	22,7	4
Муравьиная кислота	—	1,0	40,7	720
Уксусная кислота	—	4,3	32,8	672
Бром	7,0	34,5	105,1	22
Вода при 20°	—	0,37	26,1	360
» » 40°	—	2,8	22,0	21

Если обратить внимание на количество веществ, поглотившихся активированным углем за 1 час пребывания угля в эксикаторе, наполненном парами этих веществ, то первое место по величине поглощения занимает хлороформ (36,9), затем идут бром (34,5) и сероуглерод (33,6), пентан (17,04), бензол (17). По отношению к спиртам по прошествии одного часа сохраняется тот же характер соотношений в величинах адсорбции их активированным углем, как и спустя 10 мин. То же следует сказать относительно бензола и толуола. Муравьиная и уксусная кислоты весьма медленно адсорбируются, и лишь после часа пребывания активированного угля в эксикаторе, наполненном парами муравьиной или уксусной кислоты, степень адсорбции нарастает до измеримых величин. Выяснилось, что уксусная кислота в течение часа адсорбируется активированным углем в четыре раза сильнее, чем муравьиная. Таким образом, при обыкновенной температуре скорость адсорбции паров воды, муравьиной и уксусной кислот очень невелика, и для предельного насыщения ими угля требуется время, измеряемое сотнями часов. Такое явление очень характерно для

этих веществ и, по-видимому, находится в связи с ассоциированным составом молекул их.

Обращаясь к величинам предельного насыщения активированного угля по отношению к вышепоименованным веществам, мы можем констатировать наибольший размер этого насыщения для паров брома (105,1%), затем следует хлороформ (44,5%), эфир (41,3%) и муравьиная кислота (40,7%). Величина предельного насыщения для спиртов жирного ряда, независимо от различия молекулярных весов, почти одинакова (20,5—23,0%). Для паров воды она равна 26,1% при комнатной температуре и 22% при 40°. Что касается скорости достижения величины предельного насыщения, то она весьма разнообразна и обусловлена природой адсорбируемого вещества. Скорее всего активированный уголь насыщается до предела сероуглеродом (полчаса); затем следует эфир и пентан (2 часа). Метиловый спирт, бензол и циклогексан насыщают активированный уголь до предела в течение 4 час. Этиловый спирт требует 8 час., пропиловый 24, а амиловый 120 для предельного насыщения угля. Для хлороформа и толуола нужно 24 часа. Для предельного насыщения активированного угля парами воды при 20° нужен срок в 360 час., а для водяных паров при 40° — лишь 21 час. Всего медленнее достигается предельное насыщение угля кислотами муравьиной и уксусной (720 и 672 часа).

На основании обширного лабораторного материала, собранного нами по вопросу об отношении воздушно-равновесного угля к разнообразным газам и парам, можно было надеяться на успешное применение угля как поглотителя в условиях боевой обстановки. Для более непосредственного изучения вопроса нужно было устроить такое приспособление, которое позволяло бы совершенно изолировать дыхание от окружающей атмосферы и направлять вдыхаемый воздух через слой угля, имеющий назначение освобождать вдыхаемый воздух от ядовитых примесей. Решение вопроса о конструировании угольного респиратора слагалось из выполнения трех задач: 1) нужно было сообщить угольному поглотителю возможно высокую поглощающую способность, сохраняя достаточную степень твердости угля; 2) нужно было создать вполне герметическую маску, изолирующую дыхание от внешнего воздуха; 3) нужно было выработать приспособление для помещения угля как дыхательного фильтра. Первая задача была разрешена нами посредством лабораторных, а затем и заводских опытов, позволивших поставить выработку активированного угля на заводах в Петрограде и Москве. Вторая задача была удачно разрешена инженером Э. Л. Куммантом, изобретшим маску из вулканизованного каучука, герметически облегающую лицо и часть головы; эта маска имеет ту весьма важную особенность, что она не имеет индивидуального характера, и средний размер ее в общем приходится на каждую голову. Маска Кумманта имела для нас прежде всего методологическое значение, ибо открывала возможность испытать уголь как поглотитель удушающих газов в условиях

физиологических: позволяла производить опыты над людьми в камере, в уверенности, что через маску отравляющие начала не проходят. Только при этом последнем условии можно было составить истинное представление о полезной работе угля как поглотителя и о сроке, в течение которого он может предохранять от отравления.

Что касается третьей задачи, то она не имеет принципиально существенного значения. Имея в виду лишь принцип угольного респиратора, мы не будем останавливаться на описании деталей коробки респиратора. Все предварительные лабораторные опыты, установившие факт полной применимости угля, как универсального противогаза, произведены с респиратором, сконструированным впервые нами совместно с инженером Куммантом в Центральной лаборатории Министерства финансов. Респиратор получил официальное название «войскового образца». Это — тот угольный респиратор, который распространен в настоящее время среди войск в миллионах экземпляров. Устройство респиратора весьма простое. Это жестяная коробка, четырехугольная или овальная, емкостью в 600—800 *см*^{3}, заключающая 120—160 *г* активированного угля. На нижнем конце коробки имеется входное отверстие, через которое в респиратор поступает дыхательный воздух, на верхнем конце имеется отверстие, смыкающееся с шлемом (маской) Кумманта.

Особенностью этого респиратора является простота его устройства; он не снабжен клапанами, применения которых избегали по многим причинам, на чем здесь не будем останавливаться. Работает респиратор с обратным продыханием, т. е. выдыхаемый воздух проходит обратно через тот же слой угля. Так как концентрация ядовитых газов, адсорбированных углем, наибольшая в тех слоях угольной массы, которые граничат с внешней атмосферой во время функционирования респиратора, то обратным предыханием выдувается во внешнюю среду значительная часть ядовитых газов из этих пересыщенных ими слоев угля. Обратное продыхание таким образом является действием, полезным для респиратора. Несмотря на то что респиратор при испытании на аппарате дает очень небольшое сопротивление (4—6 *мм* водяного столба), субъективное ощущение для многих лиц, в зависимости от возраста, состояния здоровья, покоя или движения, является не одинаковым и для непривычного несколько тягостным. Последнее объясняется тем, что приходится вбирать в себя воздух, хотя и лишенный ядовитых веществ, но значительно обогащенный угольной кислотой и водяными парами выдыхаемого воздуха. Вот почему полезно делать, находясь в маске, глубокие вдыхания и выдыхания, дабы, вбирая в себя побольше воздуха, уменьшить концентрацию в нем угольной кислоты и паров воды.

Предварительные опыты мы произвели в стенах лаборатории: в одной из изолированных комнат получался сернистый газ посредством сжигания серы, и, когда она была наполнена газом до степени невозможности в нее войти, в эту комнату входили люди с угольными респираторами, причем

было констатировано, что в этой совершенно невыносимой атмосфере, дыша через респиратор, можно было оставаться в течение многих минут и до получаса, не испытывая никаких неприятных ощущений. Этим методом испытывалась первое время герметичность разных масок и соединений их с коробкой респиратора и вскоре было вполне выяснено, что при полной герметичности маски уголь отлично предохраняет от проникновения в дыхательные пути сернистого газа. Лучшей маской оказался резиновый шлем, шлем этот и нашел себе вскоре широкое применение. После этих опытов приступили к подобным же испытаниям по отношению к хлору и фосгену, которые дали положительный результат и убедили нас в пригодности угля для борьбы с удушающими газами.

Мысль о том, что уголь может быть реальным средством борьбы с удушающими веществами, встречена была после первого доклада, сделанного Н. Д. Зелинским в Москве 13 августа 1915 г., вполне сочувственно Экспериментальной комиссией Всероссийского союза городов, как обоснованная научными опытными данными и теоретическими соображениями.

Что уголь действительно может быть в течение продолжительного времени реальным средством борьбы с удушающими веществами, подтверждено было вскоре опытом над самим собою, произведенным 3 сентября 1915 г. в Москве проф. М. Н. Шатерниковым, который просидел 50 мин. в камере, содержащей смесь хлора и фосгена, в своей индивидуальной каучуковой маске, дыша через простой древесный уголь, помещенный в банке емкостью в 1,5 *л*. Маска эта была снабжена вдыхательным и выдыхательным клапанами, абсолютно герметически прилегала к лицу, и проникновение газа через нее вполне исключалось. После опыта М. Н. Шатерникова идея наша об угле как противогазе, постепенно начала пробивать себе дорогу и завоевывать преданных ей сторонников. Иначе и быть, конечно, не могло, так как, после многих разочарований в тех или иных сложных способах борьбы, уголь вообще, а в особенности активированный древесный уголь, представлял наиболее удобный, надежный и верный поливалентный поглотитель.

В течение осени и зимы 1915 г. опыты по испытанию угольного противогаза неоднократно ставились в Москве упомянутой выше Экспериментальной комиссией и в Петрограде Подотделом по борьбе с удушающими газами при Санитарном отделе Центрального военно-промышленного комитета, и угольный противогаз в большинстве случаев всегда себя оправдывал. Официально испытание угольного респиратора состоялось, к сожалению, только 28 января 1916 г. и было произведено над солдатами и другими лицами, из которых многие в течение часа и более оставались без вреда для себя в камере, содержащей 0,1% хлора и 0,1% фосгена.

Для научного обоснования и практического решения поставленного вопроса требовался, однако, целый ряд предварительных опытов и исследований, что и составило цель нашей работы.

Вотъ эти то соображения, основанныя на опытныхъ данныхъ, и побудили насъ обратить особенное внимание на уголь как на твердый универсальный противогазъ при целесообразномъ применении которого можно было ожидать надлежащей защиты отъ всехъ удушающихъ газовъ и паровъ какого бы они ни было происхождения.

Автограф Н. Д. Зелинского из его первой докладной записки об угольном противогазе, 1915 г.

О ДЕЙСТВИИ ЛУЧЕЙ РАДИЯ НА ЦИКЛОГЕКСЕН

Rec. trav. chim., 41, 613, 1922 [171]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

19 февраля 1910 г. я ввел несколько крупинок бромистого радия, содержащего от 0,0005 до 0,0006 *г* чистого радия, в запаянную трубку, в которой находилось 1,5 *мл* циклогексена (C_6H_{10}). Приблизительно через год можно было заметить черный осадок, образовавшийся вокруг крупинок радия. Этот осадок постепенно увеличивался, пока, наконец, весь введенный радий не покрылся черной коркой, состоящей из угля; при этом циклогексен вследствие разложения принял темно-желтую окраску. Продукты разложения состояли не только из углеводородов более простых, чем циклогексен, но содержали также вещества и более сложные, которые образовались синтетически под влиянием лучей радия. Я полагаю, что в качестве промежуточных продуктов этого синтеза под действием радия образуются дегидрированные углеводороды.

Я имею основание предполагать, что аналогичный процесс совершается в природе при образовании нефти, цвет которой и некоторые свойства могут быть обязаны действию радия, содержащегося в породах, где нефть берет свое происхождение и где она скопляется.

Июнь 1922 г.

ОБ АДСОРБЦИИ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Совместно с А. А. БАЛАНДИНЫМ

Bl. Soc. chim. [4], 39, 1508—1515, 1926 [172]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

1. Известно, что активированный уголь проявляет меньшую поглощающую способность по отношению к молекулам хлоридов щелочных металлов, чем хлоридов других металлов. Тем не менее представляет интерес узнать, в каком порядке располагаются эти соли, являющиеся очень простыми соединениями, по степени их поглощения в различных концентрациях, чтобы в конечном счете иметь возможность сравнить с экспериментом теории, предложенные для объяснения явления адсорбции.

Н. А. Шилов [1], который занимался изучением поглощения хлоридов активированным углем только при одной концентрации (0,025 N), не мог добиться правильного расположения солей в ряд. В частном случае хлоридов щелочных металлов он нашел, что соли поглощаются на:



$$RbCl < LiCl < NaCl < CsCl < KCl < HCl$$

4,2%   4,6%   6,0%   6,2%   7,0%   35,9%

от начальной концентрации.

2. Выполнение опытов. Были приготовлены растворы хлоридов цезия, рубидия, натрия, калия, лития, хлористоводородной кислоты в концентрациях, которые были близко к 0,1; 0,05; 0,025; 0,0125; 0,00625 N.

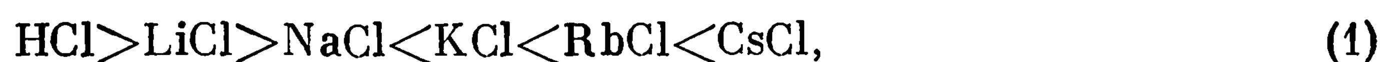
Для реакции мы пользовались склянками с притертыми пробками на 50 *мл* с широким горлом, в которые помещали 25 *мл* исследуемого раствора и (точно) 2 *г* угля.

Березовый уголь в мелких кусочках, около 2 *мм* в диаметре, был активирован в нашей лаборатории, обработан хлористоводородной кислотой, затем промыт дистиллированной водой до полного исчезновения ионов хлора. Перед каждым опытом уголь в течение 2 час. нагревался до 200°, затем охлаждался в эксикаторе над серной кислотой. До высушивания уголь находился в состоянии равновесия с парами атмосферной воды. Его активность, проверенная на легком бензине, и зольность приведены ниже.

Склянки после встряхивания оставлялись на ночь; спустя 15 час. параллельно оттитровывался хлор и 10 *мл* раствора до и после адсорбции раствором 0,025 N азотнокислого серебра и роданистым аммонием по Фольгарду. Раствор после адсорбции отбирался пипеткой. Индикатор добавлялся

к взятой пробе до прибавления азотнокислого серебра. Опыты производились при средней температуре 16—18°. Исследуемые растворы каждый раз приготовлялись заново.

3. Произведенные нами опыты показывают, что по способности к адсорбции соли располагаются в следующий ряд:



$$HCl > LiCl > NaCl < KCl < RbCl < CsCl, \qquad (1)$$

что вытекает из следующих ниже таблиц, где концентрации даны в *мл* 0,025 N раствора (точнее 0,02581 N) роданистого аммония, соответствую-

Таблица 1

№ опыта	C_0	C	x	%	x вычислено
		HCl, уголь (III, активность 28,90%, золы 0,18%)			
1	47,00	40,20	6,80	14,5	6,95
2	23,00	18,05	5,40	23,5	5,49
3	11,75	7,45	4,30	36,6	4,23
4	5,85	2,50	3,35	57,3	3,07
5	2,80	0,70	2,10	75,0	2,11
		RbCl			
6	37,50	36,90	1,20	3,2	
7	18,70	17,90	0,80	4,3	
8	9,25	8,50	0,75	8,1	
9	4,70	4,00	0,70	14,9	
10	2,30	1,90	0,40	17,4	
		LiCl			
11	42,45	41,25	1,20	2,8	
12	21,2	20,35	0,85	4,0	
13	10,32	9,52	0,8	7,7	
14	5,1	4,55	0,55	10,8	
15	2,5	2,10	0,4	16,0	
		NaCl			
16	9,75	9,15	0,6	6,2	
17	4,9	4,4	0,5	10,2	
18	2,45	2,05	0,4	16,2	
19	1,2	0,85	0,35	29,2	
20	0,6	0,4	0,2	33,4	

щих 10 *мл* изучаемого раствора (цифры представляют непосредственные результаты опыта) *.

Рассматривая табл. 1, можно констатировать, что хлористоводородная кислота адсорбировалась в большей степени, чем ее соли; затем следуют хлориды рубидия и лития и слабее всех хлорид натрия. Это относится к 5 изучаемым концентрациям. Концентрации хлорида натрия были слабее обычных, но даже для таких разбавленных растворов закон адсорбции остается тем же.

Примененный для этих опытов уголь был собран и промыт водой до полного исчезновения ионов хлора; затем он снова промывался водой в течение двух дней. С промытым углем мы произвели следующие опыты в условиях, аналогичных предыдущим (табл. 2).

Таблица 2

№ опыта	C_0	C	x	%	x вычислено
NaCl, уголь (III, после промывки и сушки при 200°)					
21	39,3	38,65	0,65	1,6	0,67
22	19,7	19,1	0,6	3,0	0,57
23	9,85	9,35	0,5	**5,1**	0,49
24	4,95	4,55	0,4	8,1	0,41
25	2,45	2,10	0,35	14,3	0,35
KCl					
26	39,10	38,45	(0,65)	(1,7)	
27	19,55	18,90	0,65	3,3	
28	**9,75**	**9,15**	0,6	**6,2**	
29	4,85	4,4	0,45	9,3	
30	2,40	2,0	0,40	16,7	
CsCl					
31	19,45	18,1	1,05	5,5	
32	9,60	8,75	0,85	**8,9**	
33	4,70	4,0	0,70	14,9	
34	2,30	1,80	0,50	21,7	
35	1,20	0,85	0,35	29,2	

* Жирные цифры в табл. 1—8 соответствуют поглощению растворов с концентрациями около 0,025 *N*.

Из контрольного опыта адсорбции хлорида натрия видно, что уголь немного уменьшил свою поглотительную способность после первого поглощения и последующей промывки (разница между поглощенным количеством в опытах 16—20 и 21—25 равна 0,1 *мл*). Тем не менее порядок адсорбции был совершенно ясен:



$$NaCl < KCl < CsCl.$$

Хотя поглотительная способность угля уменьшилась, тем не менее хлорид цезия был поглощен в большей степени, чем хлорид рубидия в предыдущих опытах. Опыты поглощения с образцами другого угля (II) подтверждают соответствующий порядок расположения хлорида калия и хлорида рубидия (табл. 3).

Таблица 3

№ опыта	C_0	C	x	%
RbCl, уголь (II, активность 23%, золы 0,26%, промытый HCl и HF)				
36	38,95	37,70	1,25	3,2
37	19,30	18,35	0,95	4,9
38	9,65	8,75	0,90	9,3
39	4,8	4,0	0,80	16,6
40	2,2	1,8	0,40	18,2
KCl				
41	40,05	39,20	0,85	2,1
42	20,05	19,35	0,70	3,5
43	9,9	9,2	0,70	7,1
44	5,0	4,5	0,50	10,0
45	2,5	2,0	0,50	20,0

Таблица 4

№ опыта	C_0	C	x	%
HCl, уголь (I, активность 42,7%)				
46	40,8	34,55	6,25	15,3
47	20,5	15,0	5,5	26,9
48	10,2	5,2	5,0	49,0
49	5,5	1,5	3,55	70,4
50	2,55	0,4	2,15	84,4

№ опыта	C_0	C	x	%
		RbCl		
51	38,7	37,95	0,75	1,9
52	19,05	18,60	0,45	2,4
53	9,45	9,05	0,40	4,2
54	4,55	4,15	0,40	8,8
55	2,15	1,85	0,30	14,0
		NaCl		
56	17,7	17,45	0,25	1,2

Хотя абсолютные величины адсорбции немного разнятся от предыдущих, однако можно видеть, что хлорид калия поглощается меньше, чем хлорид рубидия. При контрольном опыте с хлоридом натрия на этом образце угля адсорбция была настолько мала, что ее не удалось даже обнаружить анализом. Таким путем мы нашли следующий порядок расположения солей:



$$NaCl < KCl < RbCl.$$

Положение занимаемое хлористоводородной кислотой, подтвердилось опытами с другим образцом угля (I). Этот уголь отличался от других образцов своими размерами: он имел форму кубов с ребром около 7 *мм* и весом около 0,035 *г* каждый (табл. 4).

Отсюда следует



$$NaCl < RbCl < HCl.$$

Таким образом, для этого угля порядок расположения серии тот же, что и для других углей. Хлористоводородная кислота характеризуется максимальной поглощаемостью, что соответствует опытам Шилова. По поглощаемости она намного превышает хлориды щелочных металлов.

Этими опытами подтверждается правильность выражения (1).

4. Так как начальные концентрации были несколько различны, то для сравнения результатов опытов 1—35 они представлены графически на рис. 1 и 2. На оси абсцисс отложены логарифмы конечных концентраций ($\lg C$), а по оси ординат — логарифмы количеств адсорбированных солей ($\lg x$).

Слишком тесное расположение точек потребовало для наглядности составления двух рисунков.

Простая формула изотермы адсорбции Фрейндлиха [2]

$$x = a \cdot C^{\frac{1}{p}}$$

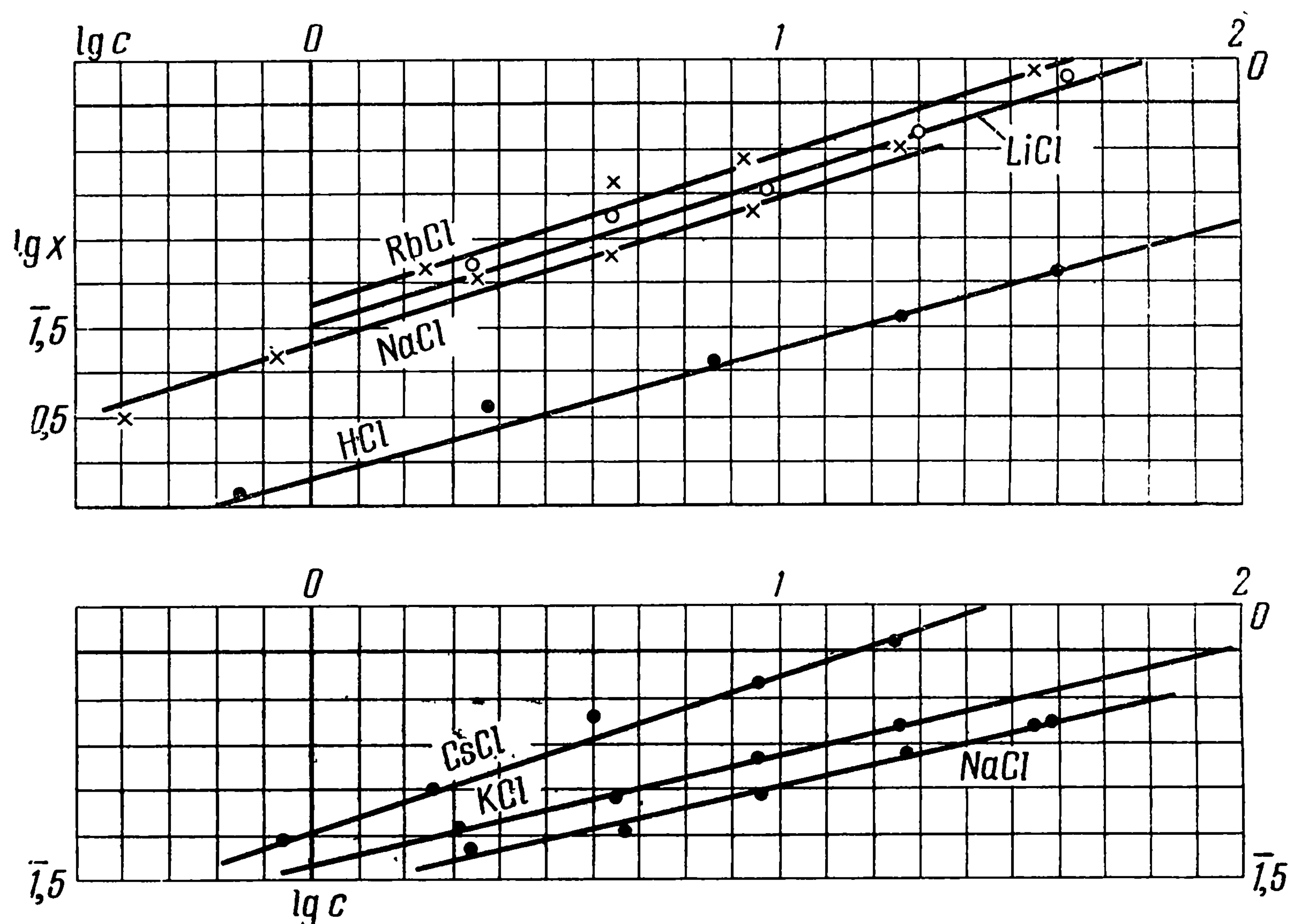


Рис. 1 и 2. Зависимость концентраций от количества адсорбированных солей

позволяет достаточно точно изобразить результаты. Для того чтобы показать степень точности, с которой наши результаты соответствуют этой формуле, мы даем вычисление количества адсорбированной хлористоводородной кислоты (наиболее сильная адсорбция) и хлорида натрия (наиболее слабая адсорбция) со следующими величинами a и $1/p$, полученными графически:

$$NaCl \ldots\ldots \lg a = \bar{1},47; \quad \frac{1}{p} = 0,224,$$

$$HCl \ldots\ldots \lg a = 0,37; \quad \frac{1}{p} = 0,294$$

(см. опыты 1—5 и 21—25).

5. В опытах по адсорбции хлорида рубидия мы получили результаты для трех серий (опыты 6—10, 36—40, 51—55) с тремя различными образцами углей. Интересно сравнить эти опыты с одним очень активным углем.

Табл. 5 показывает, что нет значительной разницы между поглощением этим углем и углями II и III. Однако ясно заметно большое различие в адсорбции хлорида рубидия углями I и IV.

Влияние величины кусочков угля было исследовано в опытах 62—64, где уголь I был превращен почти в порошок (табл. 6).

Таблица 5

№ опыта	C_0	C	x	%
RbCl, уголь (IV, активность 53,5%)				
57	18,85	17,80	1,05	5,58
58	9,15	8,30	0,85	9,30
59	4,65	3,95	0,70	15,1
60	2,1	1,75	0,35	16,7
61	1,1	0,80	0,3	27,3

Таблица 6

№ опыта	C_0	C	x	%
RbCl, уголь (I, почти порошок)				
62	19,1	18,2	0,9	4,7
63	8,45	7,8	0,65	7,6
64	4,45	3,85	0,6	13,5

Следующий опыт был произведен с углем III для изучения поглотительной способности нацело обезвоженного угля (табл. 7).

Таблица 7

№ опыта	C_0	C	x	%
HCl, уголь (III, прокаленный)				
65	47,0	40,65	6,35	13,6
66	23,40	18,15	5,25	22,2
67	11,65	7,20	4,45	38,1
68	5,75	2,50	3,25	55,7
69	2,55	1,85	1,7	66,7

После прокаливания определенного количества (2,0044 *г*) угля в закрытом никелевом тигле до темно-красного каления была определена потеря в весе (0,7595 *г*). Учитывая эту потерю, мы брали для прокаливания

такое количество угля, которое после него давало точно 2 *г*; прокаливание перед каждым опытом продолжалось 10 мин.; после этого уголь оставался в течение 1 мин. в закрытом тигле и еще в горячем состоянии вносился в изучаемую жидкость.

Результаты соответствуют результатам опытов 1—5.

Представляет интерес изучить влияние аниона соли на адсорбцию. Для этого опыта был взят иодид лития, обладающий более тяжелым анионом: степень адсорбции его оказалась больше, чем у хлорида лития (табл. 8).

Таблица 8

№ опыта	C_0	C	x	%
		LiJ, уголь (III)		
70	40,0	36,2	3,8	9,5
71	20,0	17,3	2,7	13,5
72	10,0	7,85	2,17	21,5
73	5,0	3,4	1,6	32,0
74	2,45	1,46	1,06	42,8

Результаты опыта 72 совпадают с данными Шилова, касающимися поглощения иодидов. Найденный им порядок расположения катионов был такой же, который мы наблюдали для хлоридов (для растворов с концентрациями):

$$\begin{matrix} 20{,}7\% & 17{,}7\% & 20{,}1\% & 21{,}6\% & 22{,}1\% \\ HJ > LiJ & > NaJ & < KJ & < RbJ & < CsJ \end{matrix}$$

Приведенные опыты ясно показывают, что способность поглощения солей активированным углем не соответствует степени его активности.

С этой точки зрения активированные угли действуют различно на молекулы, растворенные в воде, и молекулы газа.

8 августа 1926 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов. Z. phys. Chem., 100, 425, 1922.
2. H. Freundlich. Kapillarchemie, 1921.

НОВЫЕ СМОЛЫ ФЕНОЛФТАЛЕИНОВОГО РЯДА

Совместно с Б. В. МАКСОРОВЫМ

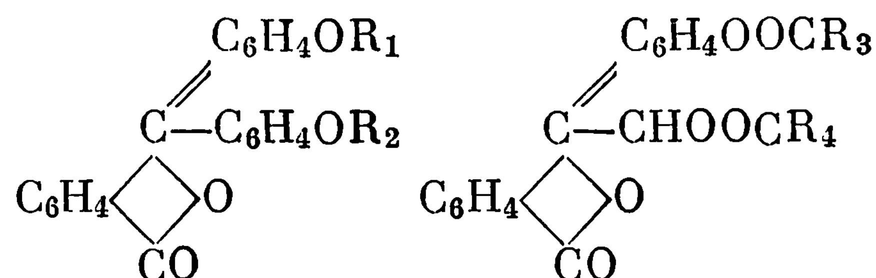
Ind. Eng. Chem., 24, 63—64, 1932 [173]

Из Лаборатории органической химии Московского университета

Целью настоящего исследования было получить новые смолы, исходя из фталевого ангидрида и фенола. В качестве первого объекта исследования был избран фенолфталеин как простейший и наиболее доступный продукт конденсации этих двух веществ. До настоящего времени было известно, что фенолфталеин при нагревании его выше температуры плавления (250—280°) образует темно-бурую смолу, растворимую в щелочах, давая красное окрашивание, характерное для натриевой соли фенолфталеина. Эту растворимость можно объяснить двояким образом: 1) тем, что превращение в смолу не протекает нацело, или же 2) тем, что под действием щелочей смола гидролизуется с образованием исходного продукта. Ввиду того, что при действии щелочей смола окрашивается, а также вследствие недостаточной химической стойкости ее, фенолфталеин, сплавленный в виде смолы, не нашел практического применения. Кинле [1] пытался конденсировать фенолфталеин с глицерином и формальдегидом; продукт конденсации с глицерином полужидкий и его нельзя считать смолой. Продукт конденсации с формальдегидом (хотя по свойствам своим и похожий на бакелит) не имеет никаких технических и, что еще более важно, никаких экономических преимуществ по сравнению с бакелитом.

Исследование простых и сложных эфиров фенолфталеина

Строение простых и сложных эфиров фенолфталеина выражается следующими формулами:



Эти производные имеют весьма необычные свойства: сложные эфиры, за исключением немногих, о которых будет сказано ниже, имеют все свойства так называемых псевдосмол, описанных Эйбнером [2] и другими. В свежесплавленном состоянии — это смолообразные прозрачные светло-

окрашенные вещества, которые через некоторое время становятся частично или нацело кристаллическими и поэтому весьма походят на природную смолу элеми или на эфиры абиетиновой кислоты.

Не касаясь здесь возможного теоретического объяснения перехода смол в кристаллическое состояние, необходимо только указать, что скорость этого превращения различна для различных эфиров. В случае эфира фенолфталеина и бензойной кислоты, например, эта скорость очень мала, и превращение может быть обнаружено только вследствие незначительного помутнения поверхности смолы через несколько месяцев после ее получения; в случае ацетата или бутирата фенолфталеина скорость эта очень большая. Полное помутнение всей массы имеет место через несколько дней после получения смолы.

В общем удалось установить, что скорость превращения прямо пропорциональна молекулярному весу эфирного радикала и что она больше в случае сложных эфиров, чем в случае простых. Для того чтобы проверить эту закономерность, был синтезирован ряд сложных и простых эфиров. Сложные эфиры фенолфталеина были получены с уксусной, масляной, бензойной, фталевой и салициловой кислотами, бензолсульфокислотой, толуолсульфокислотой, стеариновой и пальмитиновой кислотами; простые эфиры фенолфталеина были получены с метиловым, этиловым, бензиловым и толуиловым спиртами, с гликолем и т. п.

Применявшиеся методы были обычными методами получения сложных эфиров фенола. Эфиры фенолфталеина с метиловым и этиловым спиртами были получены действием на фенолфталеин в щелочном растворе избытка диметил- и диэтилсульфата, причем смесь энергично взбалтывалась; эфир фенолфталеина с уксусной кислотой был получен кипячением фенолфталеина с уксусным ангидридом; сложные эфиры с масляной, бензойной, фталевой, салициловой кислотами, бензолсульфокислотой, толуолсульфокислотой, стеариновой и пальмитиновой кислотами были получены нагреванием безводной натриевой соли фенолфталеина с избытком соответственного хлорангидрида. С целью очистки сложных эфиров сперва через продукты реакции продувался острый пар, затем полученный продукт взбалтывался с разбавленной щелочью (1%-ный раствор), водой и, наконец, сушился при температуре около 100°.

Из числа упомянутых выше простых и сложных эфиров фенолфталеина особо следует отметить толуилаты ввиду особых их свойств, в частности, абсолютной стойкости. Тогда как эфир бензойной кислоты и фенолфталеина (наиболее близкий по своим химическим свойствам к толуилату) представляет собой вещество с двумя ясно выраженными формами, из которых одна после сплавления смолообразна, а другая после перекристаллизации является кристаллической, эфиры фенолфталеина и толуиловых кислот представляют собой истинные смолы, видоизменить которые или выделить из которых кристаллическую часть с помощью обычных

методов оказалось невозможным. Фенолфталеинбензилат после сплавления остается в течение длительного времени без изменения; однако, если его растворить в горячем ацетоне или бензоле, а затем охладить, то выпадают белые кристаллы, которые можно собрать и очистить. Если приготовить густой раствор фенолфталеинбензилата (смолы) в ацетоне, бензоле или смеси бензола со спиртом и т. п., как в присутствии пластификатора или масла, так и без него, то такой раствор, при выливании его в стакан или на металлическую поверхность, образует лаковую пленку, которая, спустя некоторое время, мутнеет в результате кристаллизации. Фенолфталеинтолуилат ведет себя совершенно иначе. Пленки из этой смолы, приготовленные на смеси спирта и бензола или с высыхающим маслом и т. п., не мутнеют и остаются прозрачными и блестящими.

Физические свойства фенолфталеинтолуилатов

Фенолфталеинтолуилат из хлорангидрида *м*-толуиловой кислоты плавится, по Уббелоде, при 67—83° (в зависимости от степени чистоты); из хлорингидрида *о*-толуиловой кислоты плавится при 70—85°. Число омыления для *м*-толуилата после кипячения в течение 1 часа со спиртовым раствором едкого кали равно 70—88°; кислотное число около 2. Толуилаты после улетучивания растворителя образуют почти бесцветные пленки. Пленки эти блестящие, твердые, водонепроницаемые и, что еще более важно, они обладают исключительной стойкостью по отношению к растворам щелочей и кислот. Таким образом, можно с полным правом утверждать, что некристаллизующиеся сложные эфиры фенолфталеина представляют собой новый и в то же время очень интересный тип синтетических смол. Мы назвали эту смолу «алкалит», вследствие ее большой стойкости по отношению к щелочам. Промышленное значение этой смолы станет очевидно, если сравнить алкалит в его стойкости по отношению к щелочам с уже известными природными и синтетическими смолами, парафинами, асфальтами и т. д.

В табл. 1 приведены результаты испытаний различных материалов. Стойкость к действию щелочей определялась погружением образца с известной поверхностью в 10%-ный раствор едкого натра (5 *мл* щелочи на 1 *см*^{2} поверхности) с последующим титрованием щелочи 0,1 N раствором перманганата калия через определенные промежутки времени. Если до первого титрования образец полностью разрушался, титрование не проводилось. Количество перманганата калия на 1 *см*^{2} поверхности принималось за меру растворимости образца в щелочи. Этот метод с перманганатом калия был проверен и найден надежным в лаборатории материаловедения Всесоюзного электротехнического института в Москве. Подробности этого метода описаны в работе П. А. Флоренского и К. А. Андрианова [3].

Таблица 1

Стойкость различных материалов по отношению к щелочам

Материалы	Время, часы	$KMnO_4$, *мл*	Время, дни	$KMnO_4$, *мл*	Время, дни	$KMnO_4$, *мл*	Время, часы	$KMnO_4$, *мл*
Церезин продажный (80%)	7	2,75	16	1,92	26	4,35	55	4,89
Озокерит челекенский (70—72%)	7	2,64	16	2,12	26	5,14	55	5,74
Озокерит ферганский	7	1,99	16	2,21	26	4,46	55	4,98
» дагеджский	7	2,41	16	1,50	26	3,32	55	4,20
Парафин	7	2,64	16	2,64	26	4,09	55	3,84
Асфальт сирийский	7	2,40	16	1,46	26	3,64	55	4,43
Гильзонит	7	1,19	15	6,17	32	2,76	58	4,43
Карболит F[a]	7	Полное разрушение						
Карболит G[б]	7	6,16	16	13,05	26	14,12	55	14,95
Бакелит № 251[в] (экстра-хард)	7	Полное разрушение						
Идитол[г]	10	»	»	»				
Глипталь (стадия С)	7	»	»	»				
Лейкорит[д]	7	»	»	»				
Пертинакс[е]	10	23,36	20	27,84	45	26,72	—	—
Фенолакролеиновая смола	10	25,67	20	29,64	45	33,62	—	—
Конго-копал (agero)	7	1,61	15	5,22	32	4,85	58	7,88
» (warlee)	7	3,61	15	Полный распад				
Даммарова смола	7	Полный распад						
Каури	7	» »						
Фенолфталеинтолуилат 1	7	1,57	15	5,01	32	3,36	58	4,10
Фенолфталеинтолуилат 2	7	2,90	16	2,90	26	5,01	55	5,67
Фенолфталеинбензилат	7	0,53	15	4,57	32	3,01	58	5,24

[а] Фенолформальдегидная смола, образовавшаяся в присутствии сульфокислот, получаемых при очистке нефти.

[б] Крезолформальдегидная смола, образовавшаяся в присутствии нефтяных сульфокислот.

[в] Фенолформальдегидная смола, Байер и К°.

[г] Фенолформальдегидная смола, полученная в присутствии соляной кислоты.

[д] Фенолформальдегидная смола, полученная в присутствии молочной кислоты.

[е] Слоистый материал, полученный из листьев бумаги, пропитанных раствором фенолформальдегидной смолы.

Как видно из табл. 1, большая часть материалов разрушалась под действием щелочей еще до первого титрования, т. е. до истечения 7 дней. Церезин, озокерит, парафин, асфальт, конго-копал («agero») и фенолфталеинтолуилаты дали наилучшие результаты. Таким образом, по стойкости к щелочам сложные эфиры фенолфталеина могут конкурировать с природной камедью, копалом. Авторы надеются, что в ближайшем будущем им удастся получить другие некристаллизующиеся сложные эфиры фенолфталеина и поставить с ними аналогичные опыты.

Химическое строение простых эфиров фенолфталеина

Первый анализ фенолфталеинбензилата (т. пл. 153,5°) показал содержание 80,23% C и 5,54% H. Для формулы $C_{34}H_{26}O_4$ вычислено 81,93% C и 5,22% H. Для формулы $C_{34}H_{28}O_5$ вычислено 79,07% углерода и 5,43% водорода. Первый анализ *м*-фенолфталеинтолуилата (т. пл. 67°) показал содержание 80,34% C и 5,69% H. Для формулы $C_{36}H_{32}O_4$ вычислено 82,13% C и 5,70% H. Для формулы $C_{36}H_{34}O_5$ вычислено 79,41% C и 5,51% H. Таким образом, по своему составу эти эфиры являются смесью производных фенолфталеина с замкнутой и открытой ангидридной цепью.

Как видно на основании определения молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле, эти эфиры являются мономерами.

	Мол. вес		Мол. вес
Бензилат 1	490	Толуилат 1	500
» 2	472	» 2	543
Среднее	481	Среднее	521
$C_{34}H_{26}O_4$	498,2	$C_{36}H_{32}O_4$	528,2
$C_{34}H_{28}O_5$	516	$C_{36}H_{34}O_5$	546,2

Таким образом, фенолфталеинтолуилат следует считать смолой «мономером»; мономеры встречаются среди синтетических смол очень редко. Причина смолообразного состояния таких соединений заключается, вероятно, в том, что с увеличением молекулы скорость ориентации молекулы в кристаллическую решетку уменьшается и, когда молекула достигает определенного размера по отношению к ее строению и форме, соединение практически уже не кристаллизуется. В ряду фенолфталеиновых эфиров, вероятно, начиная с фенолфталеинтолуилатов, отмечается отсутствие способности кристаллизоваться, и весьма вероятно, что высшие сложные эфиры фенолфталеина дадут еще более совершенные смолы.

30 июня 1931

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Kienle. Ind. Eng. Chem., 22, 590, 1930.
2. A. Eibner, E. Koch. Z. angew. Chem., 39, 1514, 1926.
3. П. А. Флоренский и К. А. Андрианов. Вестник электротехники, № 5/6, раздел III, 83, 1931.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА ИЗ АЦЕТИЛЕНА

(ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ)

Совместно с Н. С. КОЗЛОВЫМ, Р. С. ШТЕР, Н. Г. ПЕСИНЫМ

Синт. каучук, № 3, 4—6, 1932

Из Лаборатории органической химии Московского университета

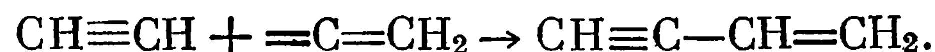
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Большой интерес вызвали сообщения американских химиков [1] о новом синтетическом каучуке.

Этот интерес обусловливается, с одной стороны, тем, что был открыт новый оригинальный случай полимеризации ацетилена, а с другой стороны, и тем, что все продукты полимеризации ацетилена, помимо теоретического интереса, могут иметь и большое техническое значение, являясь исходными веществами, весьма ценными для промышленности [2]. Американцы, в своих работах подробно описывая продукты полимеризации ацетилена, упорно умалчивают до сих пор об условиях полимеризации ацетилена в винилацетилен, являющийся самым важным исходным веществом в синтезе хлоропренового каучука.

Работа, проводимая нами, выяснила в значительной степени те условия взаимодействия ацетилена с солями закиси меди, которые ведут к образованию винилацетилена.

Результаты нашей работы в основном подтверждают теоретические соображения американских авторов о механизме полимеризации ацетилена в винил- и дивинилацетилен, т. е. что ацетилен образует с полухлористой медью комплексное соединение, в котором ацетилен изомеризован в активную форму: $CH_2=C=$; последняя, реагируя с ацетиленом нормального строения, дает молекулу винилацетилена:



$$CH\equiv CH + =C=CH_2 \rightarrow CH\equiv C-CH=CH_2.$$

Нами было установлено, что превращение ацетилена в активную форму можно провести в очень короткий промежуток времени, если вести реакцию при повышенной температуре, вследствие чего образование винилацетилена может происходить и при пропускании ацетилена через нагретый насыщенный раствор полухлористой меди.

Помимо указанных условий, влияющих на выход винилацетилена, очень полезно перемешивание образующихся комплексов во время реакции ацетилена с хлористой медью.

Совершенно ясно, что схема полимеризации ацетилена не может укладываться в то уравнение, которое приведено выше; на самом деле процесс сложнее, ибо в продуктах полимеризации ацетилена присутствуют еще

другие вещества, химическая природа которых пока не определена; изучение последних может пролить много света на механизм полимеризации ацетилена и на те условия, которые давали бы возможность регулировать процесс, сосредоточивая его на определенном продукте полимеризации.

Нами выяснено, что при 24—36-час. спокойном контакте ацетилена с полухлористой медью в продуктах отгона содержится большой процент винилацетилена по отношению к другим продуктам полимеризации. При соприкосновении ацетилена с полухлористой медью в течение 150 час. выход винилацетилена практически равен нулю, как видно из данных табл. 1.

Таблица 1

Продолжительность процесса, часы	Выход полимеризатов, *г*		Выход продуктов, % к прореагировавшему ацетилену	
	винилацетилена	высококипящих (дивинилацетилена и др.)	винилацетилена	дивинилацетилена и др.
140	0,24	21,5	2,3	97,7
96	1,40	22,4	6,0	94,0
50	2,10	17,6	10,5	89,5
36	6,30	16,8	27,5	72,5
24	7,00	14,0	33,0	67,0

Замечено, что температура, при которой течет реакция, оказывает влияние на величину выхода винилацетилена, охлаждение замедляет процесс полимеризации ацетилена и одновременно задерживает образование высокополимерных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение винилацетилена можно вести следующим образом. В 2 *л* стеклянную колбу помещается 1000 *г* полухлористой меди, 390 *г* хлористого аммония, 100 *г* свежеприготовленного порошка меди, 30 *г* соляной кислоты (уд. в. 1,19) и 425 *мл* воды. При пропускании ацетилена в этот насыщенный раствор хлористой меди и хлористого аммония заметно сильное поглощение ацетилена, сопровождаемого нагреванием смеси в колбе до 45—50°. Скорость поглощения ацетилена заметно усиливается, если подвергнуть смесь в колбе сильному встряхиванию.

Обычно прекращение дальнейшего насыщения ацетилена наступает через 2,5—3 час. с увеличением веса колбы на 35 *г*. Образующийся в колбе комплекс полухлористой меди с ацетиленом перемешан с избытком солей меди и окрашен в светло-желтый цвет.

После 24 час. спокойного стояния при комнатной температуре продукты полимеризации ацетилена отгоняются с водяным паром нагреванием колбы на масляной бане до 140°. Отгонка кончается тогда, когда начнет перегоняться чистая вода. В первом приемнике, охлажденном снегом с солью, после отделения воды собрано 10 *мл* слегка желтоватой жидкости; во втором приемнике, охлажденном твердой углекислотой с ацетоном, собрано 15 *мл* бесцветной жидкости. Потери и выделение свободного ацетилена равны примерно 13 *г*.

Во втором приемнике, как было выяснено впоследствии, в улавливаемых продуктах в большом количестве растворен ацетилен, что приводило к неоднократным взрывам запаянных ампулок с веществом второго приемника.

25 *мл* жидкости, полученной из второго приемника, при фракционировке на колонке Дэвиса, выделили 7 *л* ацетилена; до 1° в приемник перешло несколько капель светлой жидкости, от 5 до 9° собрано 11 *мл*, остаток 7 *мл*.

Температура кипения и получение из фракции 5—9°, после присоединения HCl, хлоропрена доказывают, что эта фракция является почти чистым винилацетиленом.

Кипящий выше остаток соединяется с конденсатом первого приемника. Путем фракционной перегонки 150 *мл* такой жидкости удается получить из нее 3 *мл* винилацетилена и следующие фракции:

Фракция, °C	Количество, *г*	n_D^{21}
22—40	15	1,4090
40—50	15	1,4084
50—60	8	1,4060
60—70	14	1,4216
70—80	15	1,4662
80—84	22	1,4935
Остаток	40	

Все эти фракции представляют сложную смесь непредельных углеводородов, которые подлежат ближайшему изучению.

Из фракции 80—84° и из остатка был выделен чистый дивинилацетилен с т. кип. 47—48° (200 *мм*), n_D^{20} 1,5054; из остатка удалось выделить тетрамер ацетилена C_8H_8 с т. кип. 74—76° (20 *мм*), n_D^{20} 1,5715, константы которых отвечают данным американских авторов. При работе указанным способом выход винилацетилена по отношению к высокомолекулярным полимерам ацетилена равен около 30%. Установлено, что при увеличении времени контакта с полухлористой медью происходит уменьшение легкокипящих фракций и увеличение выхода высококипящих продуктов.

Винилацетилен может быть получен еще таким образом: в колбу с той же смесью, нагреваемую на водяной бане до 80°, при перемешивании про-

пускается ацетилен; вначале заметно сильное поглощение ацетилена, что расходится с мнением американских химиков, указывающих на полное выделение ацетилена при нагревании колбы выше 40°; спустя около получаса, как в первом, так и во втором приемнике начинает собираться жидкость. После часового пропускания в первом приемнике собрано 3 *мл*, во втором — 25 *мл* жидкости.

При разгонке на колонке Дэвиса 50 *г* жидкости, полученной во втором приемнике, выделились 6 *л* ацетилена: до 1° не перегналось ничего; от 5 до 9° собрано 20 *мл*; остаток — 20 *мл*. Продукт от 5 до 9° после присоединения хлористого водорода дал хлоропрен; очевидно, он является винилацетиленом. При таком ведении процесса выход винилацетилена по отношению к другим продуктам полимеризации ацетилена равен около 45—50%. Но в этих условиях получения винилацетилена продолжительность активности полухлористой меди падает. Вполне установлено, что повышение температуры выше 80° приводит к увеличению высококипящих продуктов полимеризации ацетилена.

Получение хлоропрена

20 *г* винилацетилена помещаются в сосуд, который сильно охлаждается и в который предварительно помещено 70 *г* соляной кислоты (уд. в. 1,19), 10 *г* полухлористой меди и 4 *г* хлористого аммония. Сосуд этот в течение 3 час. при обыкновенной температуре сильно встряхивается. При вскрытии давления нет. Маслянистый слой отделяется в делительной воронке, промывается водой, сушится сульфатом натрия и разгоняется на водяной бане с дефлегматором. При 59—60° собрано 25 *г*, n_D^{20} 1,4615, d^{20} 0,9585, в остатке 5 *г*.

Выход хлоропрена на винилацетилен равен 80% от теории.

После 4 дней стояния при обыкновенной температуре в запаянном сосуде хлоропрен превращается в бесцветную прозрачную каучукоподобную массу. Под влиянием воздуха скорость полимеризации увеличивается.

После выполнения этой работы нами получен амер. пат. № 1876857 (выд. 13/IX 1932 г.), отчасти подтверждающий наши данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Nieuwland, W. C. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter. J. Am. Chem. Soc., 53, 4197, 1931.
2. W. H. Carothers, I. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby. Там же, 53, 4203, 1931.
3. W. H. Carothers, G. J. Berchet, A. M. Collins. Там же, 54, 4066, 1932.
4. W. H. Carothers, D. D. Coffman. Там же, 54, 4071, 1932.
5. Rubber Age. N. Y., 10/XI, 1931, стр. 115.
6. India Rubber World, 11, 1932; ам. пат. 1829502 (Дюпон, получение дюпрена).
7. Ам. пат. 1811959, 1812541, 1812544.

ХИМИЯ УЛЬТРАВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

ВСНИТО (Университет физико-химии и энергетики им. акад. Н. Д. Зелинского), М., 1937, стр. 1—9

Нахожусь под глубоким впечатлением начала развития исследований, которые дают могущественное орудие для разрешения основных теоретических и практических проблем в области химии газов. Только десять лет прошло в применении более высоких давлений в синтезе аммиака, а результаты получились поразительные.

В 1923 г. я был в командировке за границей и приехал в Париж как раз в то время, когда Жорж Клод, впервые, соревнуясь с Ф. Габером, задумал и осуществил применение гораздо бо́льших давлений для связывания азота и водорода в аммиак. Он в Сорбонне демонстрировал свой опыт под давлением в 1000 *атм* в небольшой стальной камере, который благополучно прошел и вызвал общее восхищение. Французским химикам надо было соревноваться в отношении успехов с химиками Германии, и это тем более, что первые исследования над образованием малых количеств аммиака при соприкосновении смеси водорода и азота с свежевосстановленной окисью железа под обыкновенным давлением при несколько повышенной температуре были сделаны во Франции еще в 60-х годах прошлого века. Эти опыты вселили надежду, что дальнейшее продвижение и изучение реакций в сказанном направлении обещает разрешить вопрос о связывании атмосферного азота. Но, как часто бывает в жизни, весьма интересный опыт и вызванные им надежды на искусственное получение азотистых удобрений не обратили на себя в то время должного внимания, и только через 40 лет за синтез аммиака из азота воздуха взялся Ф. Габер, и первая заявка (патент) его относится к 1908 г. Он показал, что система $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2N_3 \pm 24$ *ккал* представляет равновесие, которое от условий температуры, давления и присутствия катализатора может быть значительно смещено вправо. По первым данным Габера, следующие объемные проценты аммиака образуются при обыкновенном давлении: при 500° — 0,13%; при 600° — 0,048%; при 700° — 0,021%. Под давлением в 100 *атм* при означенных температурах количество образовавшегося аммиака соответственно падает до 10,8; 4,5 и 2,1%. Под давлением в 200 *атм*: 18; 8,4 и 4%. Таким образом при давлении в 100 и 200 *атм* нельзя поднимать температуру выше 500°, иначе идет обратный процесс и выход на аммиак значительно снижается. При более же низкой температуре (300—400°) синтез был бы полный, если бы можно было найти для этой температуры отвечающий ей катализатор. Уже тогда было ясно, что пока

наряду с восстановленной окисью железа лучшими катализаторами являются осмий и уран, но последние два действительны лишь при 500—550°, железный же катализатор требовал температуры 650°. С подобными катализаторами, не пытаясь формировать давлений выше 300—400 *атм*, и вел работу Габер, когда в 1913 г. в Людвигсгафене на Рейне был построен завод. Он был основан для связывания 6000 *т* азота в год, и уже к концу этого года дал 1600 *т* аммиака. Сильное развитие, как известно, получил этот синтез во время мировой войны: были созданы заводы в Оппау и Мерзебурге, общая продукция которых к концу войны составляла 480 *т* аммиака ежедневно.

Как известно, гениальный Габер смог достичь таких блестящих результатов только благодаря тому, что спаял свой опыт и знания с опытом и знаниями такого талантливого инженера и механика, каким оказался Бош. Симбиоз в работе двух отраслей знания оказался чрезвычайно полезным.

Я напомнил в этих немногих словах, в каком состоянии находился вопрос к тому времени, когда Жорж Клод приступил к своим замечательным работам по применению более высоких давлений в синтезе аммиака. Он дал следующие выходы на аммиак, повышая давление до 1000 *атм* и ища наиболее благоприятную температуру для такого высокого давления. Оказалось, что при 536° аммиака образуется при указанном давлении 41,5%; при 607° — 29%; при 672° — 19,8% и при 740° — 13,8%. Таким образом, в присутствии определенного катализатора под давлением в 1000 *атм* наиболее благоприятная температура не может быть выше 530—550°. Более же высокие температуры при этом давлении вызывают обратный процесс, выходы на аммиак сильно понижаются. Но, сохраняя постоянной температуру 536°, замечаем, как быстро возрастает образование аммиака от нарастания давления; 200 *атм* — 12,5; 400 *атм* — 21,1%; 600 *атм* — 28,7%; 800 *атм* — 35,7% и 1000 *атм* — 41,5%. Таковы достижения Клода, компрессор которого на 900 *атм* на пробной небольшой полузаводской установке давал в день 5 *т* аммиака. При этом высоком давлении, в присутствии катализатора, пассивное состояние азота и водорода совершенно побеждается: потоки аммиака образуются в очень малых вместилищах реакционных камер. Для дебита в 100 $м^3$ газа, проходящего через литр рабочего пространства реакционной камеры с катализатором, Клод получал 5 *кг* аммиака в час вместо 0,5 *кг*, получаемых в процессе при сниженном давлении. Он установил, что при превращении в аммиак 40% количества исходных газов в очень малом объеме трубок с просветом 10 *см* и 2 *м* длиною выделяется 60 000 *кал* в час. Использование высоких давлений и конструирование реакционных камер, способных выдержать эти давления, представляло задачу, которая с необычайным успехом разрешена была впервые во Франции. Но французы не остановились и не успокоились на достигнутых результатах и пошли дальше.

Теперь возник уже вопрос о применении ультравысоких давлений для синтеза аммиака и проведения других реакций, и перед нами открывается перспектива новой химии в условиях очень высоких давлений, когда не требуется присутствия катализаторов и намеченный к осуществлению процесс легко протекает до конца.

И. Бассе, выдающийся французский исследователь и конструктор, скорее механик, нежели химик, опубликовал в январской книжке этого года в «Известиях французского химического общества» чрезвычайно важные и в высшей степени интересные результаты своей работы о применении ультравысоких давлений в синтезе аммиака. Опыт ведется следующим образом: смесь азота и водорода (N_2+3H_2) подвергается предварительному сжатию в компрессоре до 1000 *атм;* находящийся под этим давлением газ вводится в реакционную камеру, где подвергается дальнейшему сжатию выше 1000 *атм* и вплоть до давлений в 5000 *кг/см*^{2}. Реакционная камера и расположенная в ней реакционная трубка, обогреваемая электричеством, герметически держат. Реакционная трубка может быть сделана из платины, золота, кварца, огнеупорной глины, а еще проще из тонких листов асбеста, свернутых в трубку, вложенную в металлическую оправу. Конструкция всей камеры с находящейся в ней реакционной трубкой длиною в 300 *мм* при диаметре 40 *мм* настолько совершенна, что никакой утечки газа в течение многих часов не наблюдается, несмотря на высокую температуру и ультрадавление. Через особо устроенное окошечко, помещенное в камере, можно наблюдать, что происходит в накаленной светящейся реакционной трубке с сильно уплотненными газами, и оптически определять их температуру. Так как синтез аммиака протекает экзотермически, необходимо регулировать температуру, что и достигается охлаждением реакционной камеры проточной водой. Азот и водород находятся не только под ультравысоким давлением, но и в ультракритическом состоянии [174]. Такое физическое состояние материи представляет глубочайший интерес с термодинамической точки зрения.

Для химика важно было узнать, что можно искусственно создать такие условия для газообразных элементов, когда направление и ускорение реакций определяется только температурой и давлением, т. е. термодинамическим состоянием, не требуя присутствия катализаторов. Еще под давлением в 1000 *атм* присутствие катализатора необходимо; без него количество образовавшегося аммиака едва достигает 3%, в то время как под влиянием катализатора при том же давлении и 536° количество аммиака составляет 41,5%. Но если мы без участия катализатора повысим давление до 2000 *атм* при 700°, количество образовавшегося аммиака достигнет 67%; здесь катализатор теряет уже свое ведущее значение. При давлении 4500 *атм* наиболее благоприятной температурой будет 850°, и в этих условиях 98% из всей прошедшей через реакционную трубку газообразной смеси азота с водородом превращается в аммиак.

Проведя многочисленную серию опытов, Бассе на основании своих работ приходит к следующему заключению:

1. При ультрадавлениях от 2000 *кГ/см*^{2} и выше соединение азота с водородом происходит вне зависимости от того, из какого материала сделана реакционная трубка. Ультрадавление настолько повышает скорость реакции и в таких размерах, что присутствия катализаторов не требуется.

2. Нет надобности вводить в процесс азот и водород в совершенно чистом виде, как это необходимо делать при синтезе аммиака при более низких давлениях. Смесь водорода с азотом, содержащая 5% сероводорода или даже 25% окиси углерода, давала те же выходы на аммиак, как такая же смесь, взятая в совершенно чистом состоянии. Азот можно смешивать с неочищенным светильным газом, как источником водорода, что нисколько не мешает течению реакции и даст те же выходы на аммиак. Практически можно принять, что все 100% газообразной смеси азота и водорода, пройдя в количестве 10 *г* в час на 1 *см*^{3} рабочего пространства реакционной трубки, превращаются в аммиак. А это значит, что при 850° под давлением 4500 *кГ/см*^{2} в течение 1 часа образуется 10 *г* аммиака на каждый кубический сантиметр рабочего пространства.

3. Достаточно однократного проведения через реакционную трубку смеси азота с водородом, чтобы осуществить полное превращение их в аммиак.

4. Столь высокое давление необычайно ускоряет течение химических процессов, в результате которых, как теоретически и следовало ожидать, имеет место сокращение молекулярных объемов.

5. Синтез аммиака без катализатора достигает 3% при 1000 *кГ/см*^{2}; 40% при давлении 2000 *кГ/см*^{2} и 100% при давлении 4500 *кГ/см*^{2}.

Изучение химических реакций в газообразной фазе особого состояния под столь высоким давлением приобретает выдающийся теоретический и практический интерес. Химику приходится уступить первенство в этой области механику. Все дело сводится к конструкции общей установки, выдерживающей столь большие давления, и к изготовлению реакционной камеры из огнеупорного материала; ни стали, ни железа для этой последней не требуется, а следовательно, исключена опасность коррозии металла при высокой температуре под влиянием водорода, азота, сероводорода и окиси углерода.

Не могу не выразить горячего пожелания, чтобы и в нашем Союзе наладился симбиоз в научно-исследовательской работе химика и механика, столь плодотворный для разрешения теоретических и особо важных практических проблем. И в первую очередь надо, чтобы проблема синтетического аммиака получила свое осуществление в условиях, описанных выше, когда небольшой по площади и всей своей аппаратуре завод будет давать такие же количества аммиака, какие дают большие заводы синте-

тического аммиака. Все дело, таким образом, сводится к умению и искусству создать аппаратуру, герметически выдерживающую давление до 5000 *атм*. Представление о размерах сжатия азота и водорода могут дать следующие цифры: 1 *л* азота под давлением 1000 *атм* занимает объем, равный 2,13 *мл,* а при 5000 *атм* —1,359 *мл*. 1 *л* водорода в этих же условиях занимает объем 1,8 *мл* и 0,86 *мл*. Такое сжатие под влиянием давления реагирующих газов очень уменьшает рабочее пространство камеры синтеза.

Только изменяя термодинамическое состояние малоактивного водорода и пассивного азота можно, как видно, очень сильно повысить энергию взаимодействия этих элементов; теоретически этого и следовало ожидать. Невольно возникает вопрос, нельзя ли будет под ультра-ультра-давлениями при высокой температуре заставить такие инертные газы, как гелий, неон, аргон, криптон и ксенон, вступать в реакцию между собою и с другими элементами.

Отсутствие необходимости пользоваться при столь высоких давлениях катализаторами для ускорения реакции ставит вопрос о том, что в условиях обычных каталитических процессов среди факторов, направляющих катализ, повышенное давление также играет весьма важную роль. Молекулы реагирующих тел, соприкасаясь с активной поверхностью контактного вещества, проникая внутрь сильно развитой пористой массы его, испытывают также большие давления, измеряемые многими сотнями атмосфер. Это и служит значительному сближению молекул между собою, что благоприятно отражается на химическом их взаимодействии.

Адсорбированный, например, платиновой чернью водород находится в ней под большим давлением, молекулы его деформированы, и в процессах гетерогенного катализа влияние прикосновения, с одновременно испытываемым молекулами повышенным давлением, вызывает те изменения в движении и расположении атомов в частицах, которые подготовляют их к химическому акту.

Насколько повышенное давление, испытываемое газообразными молекулами в недрах пористого тела, изменяет химические и физические свойства их, видно из отношения ацетилена к высокой температуре в контакте его с активированным древесным углем. Много лет тому назад я показал, что трудно протекающий классический синтез Бертело бензола из ацетилена легко можно осуществить, проводя ацетилен при 640° над пористой поверхностью угля. В этих условиях совершенно не наблюдается взрывов ацетилена, который уже при обыкновенной температуре является очень нестойким углеводородом, и давление, только немногим превышающее атмосферное давление, способствует быстрому его распаду. В пористых же ячейках активированного угля ацетилен, находясь под большим давлением при высокой температуре, приобретает не свойственную ему стойкость и легко, без взрыва, уплотняется в бензол.

Вот те несколько замечаний, которые мне хотелось сделать в конце этой статьи.

Если в нашем Союзе осуществится, в чем я не сомневаюсь, синтез аммиака в условиях ультравысоких давлений, то одновременно должны быть поставлены исследования по применению высоких давлений при соответствующих температурах к целому ряду реакций. Вопрос этот чрезвычайно интересен в теоретическом отношении и важен в отношении практическом для таких, например, реакций, как синтезы уксусной кислоты, исходя из метана и углекислого газа, $CH_4 + CO_2 \rightarrow CH_3COOH$; бензойной кислоты, исходя из бензола и углекислого газа, $C_6H_6 + CO_2 \rightarrow C_6H_5COOH$; муравьиной кислоты, исходя из воды и окиси углерода. Весьма вероятно благоприятное течение и таких реакций, которые сводятся к присоединению воды к непредельным углеводородам. Здесь можно ожидать простого синтеза этилового спирта, исходя из этилена и воды, $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$, и других высокомолекулярных спиртов, исходя из непредельных углеводородов, действуя на них водой при ультрадавлениях.

Уплотнение этилена и его гомологов под ультрадавлением должно привести к горючим маслам разнообразного характера и строения.

Химические процессы, осуществляющиеся при ультрадавлениях простым взаимодействием тел друг на друга, не будут требовать серной кислоты, щелочи и других материалов, без которых не обходится производство химических продуктов. Методика, таким образом, крайне упрощается.

Более или менее благоприятное течение химических реакций под ультрадавлением не противоречит основным принципам термодинамики.

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Задачи раман-спектроскопии углеводородов и перспективы ее применения[175]

Совместно с Г. С. ЛАНДСБЕРГОМ

Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 9—12, 1941

Среди современных методов исследования строения органических соединений и их анализа значительную роль играют физические методы, в частности оптические. Особое значение среди этих последних приобретает метод раман-спектроскопии (комбинационное рассеяние света), становящийся в последние годы одним из очень важных приемов изучения молекул. Ряд структурных задач теоретической органической химии и многочисленные сложные задачи анализа смесей органических соединений, включая технически важные вопросы анализа моторного топлива, могут успешно разрешаться при помощи метода комбинационного рассеяния света. Мы имеем в этом методе настоящий прием молекулярного спектрального анализа как качественного, так и количественного. Значение его особенно возрастает в связи с тем обстоятельством, что возникновение спектра комбинационного рассеяния света связано с возбуждением лишь ротационных и низких (обычно первого) колебательных уровней и поэтому не сопровождается расщеплением даже весьма нестойких молекул и радикалов. Таким образом, метод комбинационного рассеяния и в этом отношении не только не уступает, но даже превосходит обычные методы инфракрасной спектроскопии, не говоря уже об огромных преимуществах его в смысле относительной аппаратурной простоты, скорости получения результатов, повышения разрешающей способности и т. д.

Спектральный анализ молекул по методу комбинационного рассеяния света при современной технике работы уже становится вполне практическим приемом, хотя и уступает в чувствительности эмиссионному спектральному анализу атомов. Получение спектров чистых веществ при хороших светосильных установках может быть выполнено в течение нескольких минут; определение компоненты, составляющей несколько процентов, а иногда даже доли процента, также является разрешимой задачей. Если присоединить к этому, что объем потребного вещества может быть ограничен несколькими кубическими сантиметрами и что вещество не претерпевает при исследовании никаких изменений, то аналитические возможности метода становятся очевидными.

Само собой разумеется, что, как всякий спектрально-аналитический метод, метод комбинационного рассеяния покоится на знании спектров индивидуальных веществ. В этом отношении молекулярная спектроскопия

находится в значительно менее благоприятных условиях, чем спектроскопия атомная. В то время как эмиссионные спектры всех известных элементов изучены, по крайней мере в степени, удовлетворяющей практические потребности спектроскопии, изучение спектров молекул, в частности органических, еще далеко от такого состояния. Главнейшим препятствием является, конечно, многочисленность, чтобы не сказать бесчисленность органических соединений. Поэтому, несмотря на большую проделанную в последние годы работу, в результате которой более или менее изучены спектры примерно 2 тысяч соединений, список веществ, даже наиболее важных для практических анализов, далеко не полон. Это объясняется отчасти и тем обстоятельством, что выбор изученных до настоящего времени объектов делался далеко не всегда под углом зрения аналитических потребностей. К неполноте списков веществ присоединяется еще одно обстоятельство, осложняющее аналитическую работу: спектры многих соединений близкого строения имеют значительное сходство, до известной степени затрудняющее их распознавание и требующее специальных поисков отличительных признаков. Отдельные соединения обладают менее богатыми спектрами, чем эмиссионные спектры большинства атомов; но линии молекулярных спектров рассеяния группируются на гораздо более тесном интервале длин волн, чем эмиссионные линии атомов, охватывая область в несколько сот ангстрем, да и в пределах этой области распределяясь не равномерно, а группируясь в некоторых преимущественных интервалах. Все это делает спектральный анализ соединений более сложной задачей, чем анализ атомов.

В связи с этим важнейшей методической задачей является систематизация старого материала, а во многих случаях и получение нового, могущего быть положенным в основу атласа спектров органических соединений. Задача эта в целом чрезвычайно обширна. Поэтому естественно решать ее в определенной последовательности, в порядке практической важности. Необходимо иметь проверенные данные частот ряда соединений, а также характеристики относительных интенсивностей соответствующих линий. К сожалению, эта последняя сторона дела очень неудовлетворительно представлена в соответствующей литературе. Большинство оценок интенсивностей настолько субъективно и условно, что пользование ими довольно затруднительно. Между данными различных авторов нередко наблюдаются значительные разногласия. Поэтому даже для тех соединений, для которых частоты колебаний могут считаться надежно установленными, нередко необходима дополнительная работа по составлению шкалы интенсивностей. Такая шкала очень важна даже при качественном анализе соединений, ибо позволяет гораздо легче ориентироваться в путанице линий. Кроме того, интенсивности линий нередко являются важным аналитическим признаком, ибо часто соединения сходного и тождественного состава, например гомологи или изомеры, характеризуются линиями

близкой частоты, но с явным перераспределением интенсивностей. Еще большее значение имеет шкала интенсивностей при проведении количественных анализов.

Количественный анализ по спектрам рассеяния имеет ряд особенностей по сравнению с количественным анализом атомов по эмиссионным спектрам. В некоторых отношениях он принципиально гораздо более прост. Сложный вопрос о влиянии условий возбуждений на интенсивность спектральных линий,— влияний, представляющих одну из главных трудностей при проведении эмиссионного спектрального анализа, в данном случае получает простое резрешение. Интенсивность линий рассеяния данного вещества определяется геометрическими и светотехническими условиями установки, которые могут быть без труда стандартизированы и воспроизводимы. Точно так же зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации гораздо проще для спектров рассеяния, чем для спектров испускания. В широком интервале концентраций интенсивность линий можно считать пропорциональной концентрации, хотя исследования в этом направлении еще должны продолжаться. Но, с другой стороны, для многих смесей органических соединений практически невозможен широко практикуемый в эмиссионном анализе метод стандартных растворов, ибо химические анализы многих смесей далеко не разработаны, а составление этих смесей из индивидуальных соединений невозможно из-за трудной доступности и дороговизны многих важнейших соединений. Поэтому крайне актуальным становится вопрос о приготовлении важнейших индивидуальных соединений,— тщательном количественном изучении интенсивности их характерных линий и разработке методов анализа, покоящихся на знании этих индивидуальных констант. Работа эта требует соединенных усилий химиков-органиков и физиков-спектроскопистов и связана с необходимостью изыскания методов приготовления индивидуальных препаратов и методов установления их спектроскопических характеристик.

Систематическая разработка методов анализа сложных органических соединений дает возможность попутно приступить и к решению ряда конкретных задач, связанных с изучением моторного топлива. Сюда относятся вопросы анализа химического состава природных и искусственных топлив, изучение процессов крекинга, изомеризации, гидрогенизации, дегидрогенизации и тому подобных процессов. Сочетание лабораторных изысканий в области проведения таких процессов с систематическим контролем, осуществляемым оптическим методом, позволит более рационально направить всю эту работу.

Тщательное исследование спектров комбинационного рассеяния органических соединений дает возможность уяснить себе и те характерные особенности в изменении химической природы углеводородов разнообразного строения, которые возникают в результате контактных процессов,

протекающих под влиянием соприкосновения органических молекул с активной поверхностью катализатора. Форма молекул в реакциях катализа изменяется одновременно с изменением динамических свойств их, и наступают новые перегруппировки составляющих их атомов и радикалов. Насколько чувствительно в спектрах комбинационного рассеяния отражается строение индивидуального вещества, видно, например, из того, что по изменению в общей картине частот колебаний можно даже отличить пространственную изометрию: *цис-* от *транс-*изомера.

Особый интерес для оптического изучения представляет обширная область непредельных углеводородов, где двойная и многократная связь распределяется по разным местам в молекуле. Смещение этой связи, вызываемое контактным процессом, сказывается и на спектрах рассеяния, и, таким образом, оптический контроль может оказать ценные услуги при изучении этой важной области.

В соответствии с указанными задачами и будет вестись параллельная работа Лаборатории органической химии МГУ, Лаборатории ИОХ Академии наук и Оптической лаборатории Физического института Академии наук СССР.

16 ноября 1940 г.

ПРИЛОЖЕНИЯ



А. А. БАЛАНДИН, Н. Е. ЗЕЛИНСКАЯ, А. Н. ЗЕЛИНСКИЙ

ЖИЗНЬ И НАУЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

Николай Дмитриевич Зелинский родился 6 февраля (25 января) 1861 года в Тирасполе — уездном городе бывшей Херсонской губернии.

О предках Н. Д. сохранилось очень мало сведений. Отец Н. Д., Дмитрий Осипович Зелинский, происходил из потомственных дворян Волынской губернии. Н. Д. рассказывал, что с материнской стороны его прадедом был турок, пятилетним ребенком спасенный суворовскими солдатами во время пожара при штурме Измаила в 1790 г. и затем воспитанный полком. Мальчику была дана фамилия Васильев, впоследствии он женился на русской, а его сын, Иван Васильев, женился на дочери тираспольского помещика — Марии Петровне Храбро-Василевской. От этого брака у них было три дочери, старшая из которых, Дарья Ивановна, и была матерью Н. Д. Отца Н. Д. не помнил, так как он умер от туберкулеза в 1863 году в возрасте тридцати одного года, когда ребенку еще не исполнилось и двух лет. Два года спустя от той же болезни скончалась в возрасте двадцати пяти лет его мать. Осиротевший мальчик остался целиком на попечении своей бабушки, Марии Петровны Васильевой, выдающаяся роль которой в формировании нравственного и физического облика Н. Д. была чрезвычайно велика. Сознавая возможные последствия тяжелой наследственности со стороны родителей, бабушка Н. Д. сделала все необходимое, чтобы дать внуку прекрасную телесную закалку. Он много занимался физическим трудом, ездил верхом, купался в бурном и холодном Днестре. Подобное спартанское воспитание дало свои результаты и Н. Д. до преклонных лет отличался крепким сложением, замечательным здоровьем и неутомимой трудоспособностью. Еще бо́льшую роль сыграла бабушка в нравственном формировании своего внука. С раннего детства она привила ему принципы гуманности, честности, трудолюбия; от нее Н. Д. получил свои первые представления об обществе и человеческих взаимоотношениях.

Н. Д. родился всего за несколько дней до отмены крепостного права в России, и все его детство прошло в атмосфере реформ 60-х годов, когда в общественном сознании страны произошли решительные сдвиги в сторону широкой демократизации. Мария Петровна с большим сочувствием относилась к этим реформам и ее первые уроки обществоведения глубоко запали в сердце ребенка. Детские годы Н. Д. прошли в деревне. «В детстве лучшими моими товарищами и сверстниками были крестьянские дети, и я рос в постоянном общении с ними»,— вспоминал он позднее.

Свое первоначальное образование Н. Д. получил дома, затем в уездном училище г. Тирасполя и, наконец, в Ришельевской гимназии в Одессе. Осенью 1872 г. бабушка с внуком переезжают в Одессу и Н. Д. поступает во второй класс классической Ришельевской гимназии, позднее подробно описанной Н. Г. Гариным-Михайловским. Жизнь Н. Д. после поступления в гимназию протекала в семье его родного ряди Осипа Осиповича Зелинского. Н. Д. вспоминал, как дядя во время своего отпуска, который он проводил в Тирасполе, иногда привозил с собой издававшийся Герценом в Лондоне журнал «Колокол» и как бабушка всегда радовалась каждому новому номеру журнала и с интересом его читала.

Ришельевская гимназия в Одессе отличалась высоким уровнем своего преподавательского состава и давала своим ученикам широкое гуманитарное образование с обязательным знанием греческого и латинского языков. Превосходно было поставлено и преподавание истории, которую Н. Д. с тех пор сильно полюбил и не раз с благодарностью вспоминал преподавателя Турчаковского, чьи яркие и живые уроки-лекции надолго врезались в его память. Однако преподавание естественных наук было поставлено в гимназии слабо. «Химия — как предмет,— вспоминал об этих годах Н. Д.,— тогда в гимназиях не преподавалась вообще; физику мы проходили, и в учебнике физики химии была уделена всего-навсего одна страница». Но, несмотря на это, интерес к химии возник у Н. Д. очень рано «Мне было 10 лет, когда я пробовал добывать хлор, действуя соляной кислотой на перекись марганца»,— рассказывал он впоследствии. Характеризуя в целом проведенные в гимназии годы, Н. Д. отмечал. «Гимназические годы прошли в эпоху, когда классицизм в подходе к школьным занятиям доходил до больших крайностей. Занятия древними языками отнимали массу времени, были слишком обременительны и не всем под силу, но привычкой к труду, некоторой дисциплиной труда, я отчасти обязан им».

В середине 70-х годов И. М. Сеченов читал публичные лекции в большой химической аудитории Новороссийского (Одесского) университета. Мария Петровна, интересовавшаяся естественными науками, знала Сеченова как знаменитого физиолога, который своей работой «Рефлексы головного мозга» был известен в то время всему образованному обществу. Вот как рассказывал Н. Д. о своем первом знакомстве с Сеченовым: «Лекции Ивана Михайловича по физиологии посещала моя бабушка и брала меня с собой. Мне было тогда 14—15 лет. Первая лекция была «О кровообращении в организме человека», тогда я и увидел впервые И. М. ...Лекция эта произвела на меня огромное впечатление. Я был ошеломлен. Впервые за все гимназические годы, когда голова была забита изучением древних языков —греческого и латинского,— я получил яркое, живое впечатление от совершенно новой области знания, открывшей новое понимание закономерностей в живой природе, в человеческом организме.

Сеченов открывал новую страницу в истории естествознания, будил молодые умы, совершал революцию в науке. Обо всех положениях, которые он выставлял, классическая школа не имела и представления... Ряд лекций, которые мне удалось прослушать, оставили во мне неизгладимый след и послужили основанием к тому, что я твердо остановил свой выбор на естественных науках и по окончании гимназии — в 1880 г.— поступил на естественно-историческое отделение физико-математического факультета университета». Много лет спустя, уже в стенах Московского университета, двух ученых связала теплая и искренняя дружба.

80-е годы в России характеризовались в сфере естественных наук большим подъемом. Одним из крупнейших естественнонаучных центров страны была в те годы Одесса. Важный торговый порт страны, город с большим разноплеменным населением и международными связями, один из красивейших центров юга России, по праву прозванный «Южной Пальмирой», Одесса была одновременно и центром кипучей интеллектуальной жизни. Средоточием этой интеллектуальной жизни был Новороссийский (Одесский) университет. То были годы расцвета естественных наук в стенах этого молодого университета, основанного в 1865 г. из преобразованного Ришельевского лицея. Вспоминая годы своего поступления в университет, Н. Д. писал: «...среди профессоров Одесского университета были и такие светочи естествознания как Вериго, Ценковский, Сеченов, Ковалевский, Мечников, Заленский, Головкинский, Умов и ряд других достойнейших представителей русской науки. Я счастлив, что учился в Университете, где они преподавали, был их учеником, а впоследствии их более молодым товарищем и другом» *.

Первым учителем Н. Д. по химии в университете был Е. Ф. Клименко, а позднее, на старших курсах, А. А. Вериго, П. Г. Меликов и В. М. Петриев. Особенно много в свои студенческие годы Н. Д. работал под руководством Петра Григорьевича Меликова, о котором сохранил на всю жизнь самые теплые воспоминания. «Всю свою жизнь я был неизменно благодарен своему учителю за то внимание и содействие, которые он оказывал мне в течение многих лет своей жизни» **,— писал Н. Д. впоследствии. На предложенную П. Г. Меликовым тему Н. Д. выполнил свою первую научную работу: «О продукте присоединения метиламина к метилглицидной кислоте», опубликованную в Ж.Р.Ф.Х.О. за 1884 г.

Еще будучи студентом, Н. Д. принимал активное участие в общественной жизни университета. Для его характеристики в этот период уместно будет вспомнить, что в 1882 г. он вместе с Н. И. Андрусовым и В. М. Хавкиным передал ректору университета студенческую петицию в знак протеста против вынужденной отставки Мечникова.

* Н. Д. Зелинский. Прежде и теперь, рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

** Н. Д. Зелинский. Воспоминания о П. Г. Меликове (Меликишвили). В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 546.

В 1884 г. Н. Д. закончил университет, а в 1885 г. был командирован, в качестве факультетского стипендиата, с научной целью за границу. Главной целью командировки была работа в лабораториях И. Вислиценуса в Лейпциге и В. Мейера в Гёттингене для знакомства с вновь открытыми областями органической химии. Иоганн Вислиценус занимал одно из ведущих мест среди немецких химиков-теоретиков того времени, в этот период он вместе со своими сотрудниками сосредоточил внимание на вопросах стереохимической изомерии, совершенно новой в то время сфере химической науки, связанной с областью теории химического строения Бутлерова. Работы в лаборатории одного из основоположников стереохимии во многом предопределили и направление работ Н. Д., и своим развитием в России стереохимическое направление в дальнейшем было обязано в значительной степени трудам Н. Д.— тогда еще молодого ученого из Одессы.

В период своего пребывания в Лейпциге Н. Д. впервые познакомился с И. П. Павловым. Впоследствии он так вспоминал об этом: «Я впервые встретился с Иваном Петровичем в 1885 г., когда он работал у знаменитого физиолога Людвига в Лейпциге. Он всегда поражал своей удивительной подвижностью, энергией, редкой и тонкой наблюдательностью, которые он сохранил до последних лет».

Проработав в лаборатории Вислиценуса один семестр и закончив здесь одну из своих первых работ, Н. Д. переезжает в Гёттинген, где он собирает материал для магистерской диссертации.

Работа в лаборатории Виктора Мейера, в стенах знаменитого Гёттингенского университета, также была важным этапом в становлении Н. Д. Зелинского как ученого и экспериментатора. Виктор Мейер, так же как и Вислиценус, разделял идеи Бутлерова и выделил, как особую отрасль химической науки, стереохимию, изучающую зависимость физических и химических свойств вещества от пространственного расположения атомов. Преклоняясь перед гением Бутлерова, В. Мейер так писал о своем знаменитом современнике: «В течение полустолетия теория строения является путеводной звездой для громадного большинства исследований в области органической химии; она дала столь могущественный и длительный импульс исследованию, какой лишь редко исходил из какой-либо теории» *.

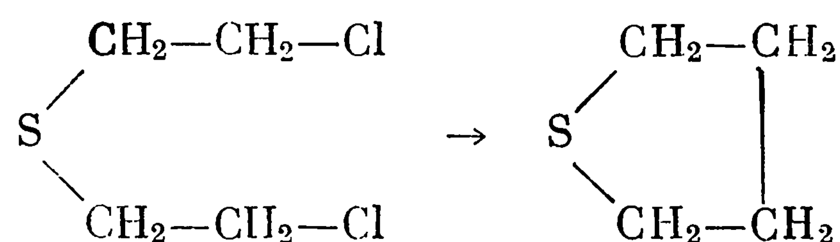
В. Мейер пользовался славой талантливого руководителя и лектора и принадлежал к числу выдающихся исследователей и лучших экспериментаторов Германии. Его лаборатория в Гёттингене привлекала не мало иностранцев, среди которых были и русские ученые. В этот период в

* Цит. по: Н. Д. Зелинский. Роль Академии Наук в историческом развитии органической химии. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 497.

лабораториях В. Мейера велись работы в области тиофена, открытого В. Мейером в 1883 г.

Касаясь этого периода, Н. Д. позднее писал: «Случилось так, что командированный университетом для научного усовершенствования за границу я избрал в 1886 г. лабораторию В. Мейера в Гёттингене, где велась интенсивная и увлекательная работа по выяснению строения тиофена, столь родственного бензолу по своему химическому характеру. В. Мейер предложил мне осуществить синтез тетрагидротиофена. Идя по пути такого синтеза, мною приготовлен был промежуточный продукт — дихлордиэтилсульфид,— оказавшийся сильным ядом, от которого я жестоко пострадал, получив ожоги рук и тела» *. Этот несчастный случай приковал Н. Д. к госпитальной койке почти на весь летний семестр.

Сложный синтез этого соединения должен был заканчиваться следующей операцией: Н. Д. хотел путем отнятия обоих атомов хлора из этого дихлорида замкнуть кольцо и получить тиофан



Однако ему не удалось довести до конца этот синтез из-за описанного происшествия. Это вещество, обладающее столь коварными свойствами, получило впоследствии наименование «иприт» или «горчичный газ», и Н. Д., таким образом, оказался первой жертвой этого сильнейшего отравляющего вещества, получившего свою печальную известность в период первой мировой войны. Так, будущий создатель противогаза получил свое первое «боевое крещение».

Научные командировки за границу сыграли положительную роль в научном становлении молодого ученого, позволив ему познакомиться с новыми областями органической химии, что нашло свое отражение в его магистерской и докторской диссертациях. Оценивая некоторые результаты своих заграничных командировок, Н. Д. писал: «За границей я научился у немецких ученых методам работы со студентами, которые и перенес потом в одесскую, а затем и московскую лаборатории» **.

По возвращении из-за границы Н. Д. выдержал в 1888 году магистерский экзамен и был зачислен нештатным приват-доцентом Новороссийского университета. В этом же году, по поручению физико-математического факультета, он начал чтение лекций по общей химии для студентов математического отделения, а с 1890 г. читал обязательный курс для сту-

---

* Н. Д. Зелинский. Прежде и теперь, рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

** Н. Д. Зелинский. Краткая речь в ответ на приветствие 29 марта 1941 г., рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

дентов-естественников — «Избранные главы из органической химии». Одновременно, благодаря содействию заведующего университетской лабораторией проф. А. А. Вериго, Н. Д. получил возможность начать самостоятельную научную работу.

Начавшийся период преподавательской и научной деятельности в стенах Новороссийского университета сразу же привлек к нему ряд учеников и сотрудников, из которых многие стали широко известными учеными. К ним следует отнести А. М. Безредку (впоследствии вице-директор Института Пастера в Париже), А. А. Бычихина (позднее профессора Новороссийского университета), А. Г. Дорошевского (позднее приват-доцента 1 МГУ), С. Г. Крапивина (позднее профессора 2 МГУ) и др.

В 1889 г. Н. Д. защитил свою магистерскую диссертацию «К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду», написанную не без влияния работ В. Мейера в этой области. Однако исследования в области тиофеновых соединений недолго привлекали внимание Н. Д., и он вернулся к этой теме лишь много лет спустя, по совершенно иному поводу.

В 1890 г., в связи с выходом в отставку профессора по кафедре химии Е. Ф. Клименко, профессора А. А. Вериго и П. Г. Меликов подали декану физико-математического факультета Новороссийского университета прошение о назначении Н. Д. штатным приват-доцентом по кафедре химии. В этом документе, в частности, говорилось: «Встречая целый ряд препятствий при разрешении поставленных вопросов, Н. Д. Зелинский выказал выдающуюся способность экспериментатора, который не только находит метод для разрешения своей задачи, но и придает ему удобную в экспериментальном смысле форму, так что вслед за ним этот метод находит распространение среди химиков. Мы имеем здесь в виду способ бромирования кислот, который в настоящее время носит в науке название «способ Зелинского — Фольгардта», так как профессор Фольгардт в Галле также пришел к этому способу, хотя и позднее Зелинского» *.

В 1890 г. Н. Д. снова получил заграничную командировку в Лейпцигский университет, на этот раз в лабораторию знаменитого Вильгельма Оствальда — основоположника физической химии. Проработав здесь весь летний семестр, Н. Д. в короткий срок овладел новой тогда методикой определения электропроводности растворов, что обогатило его докторскую диссертацию новой главой: «Электропроводность водных растворов стереоизомерных кислот и их смесей».

В 1891 г. Н. Д. защитил докторскую диссертацию «Исследование явлений стереоизомерии в рядах предельных углеродистых соединений». В предисловии к этому труду Н. Д. писал: «Ввиду той важности, которую представляет изучение явлений стереоизомерии среди насыщенных

---

* Одесский Облгосархив, Ф. Новороссийский университет, опись 8, д. 10, лл. 10—13.

углеродистых соединений для дальнейшего развития теории химического строения, теории, служившей путеводной нитью в продолжение 30 лет при многочисленных изысканиях в области органической химии, мы и считаем не лишенным интереса изложить здесь ряд исследований о стереоизомерных формах среди различных кислот янтарного, глутарового, адипинового и пимелинового рядов» *. После этого замечательного исследования Н. Д., ставшего классическим, явления стереоизомерии среди углеродистых соединений были признаны фактом действительно существующим даже и теми учеными, которые отрицательно относились к самой возможности существования структурно идентичных изомеров. В этом исследовании Н. Д. убедительно показал, что «асимметрия молекулы представляет одно из таких важных свойств материи, которые оказывают свое влияние и на кристаллосложение оптически деятельных веществ, а потому здесь отчетливо видна связь между формой молекулы и силами, в ней действующими». В заключении своей работы Н. Д. писал: «Итак, состав, строение, масса, кристаллическая форма и взаимное расположение в пространстве различных атомов и атомных групп, асимметрическую частицу составляющих,— с одной стороны, оптическая деятельность этих частиц и реакция на них микроорганизмов,— с другой, послужат основанием, как мы думаем, развитию одной из интереснейших областей химической механики» **.

Диссертация Н. Д. получила широкий отклик в химических кругах и сделала сразу имя молодого ученого известным и популярным. «Интерес к моей работе,— рассказывал Н. Д.,— можно еще объяснить и тем, что мною впервые в России ставился на очередь вопрос о пространственном расположении атомов в молекулах синтезированных мною соединений».

Трудно переоценить роль Н. Д. в развитии стереохимических исследований в России. В этой связи надо также упомянуть и тот факт, что первое руководство по стереохимии на русском языке было написано под редакцией Н. Д. его учеником А. М. Безредкой.

В конце июля 1891 г., по предложению профессора Новороссийского университета А. О. Ковалевского, Н. Д. принял участие в глубоководной экспедиции по исследованию вод Черного моря, снаряженной при содействии Морского министерства и на средства Новороссийского общества естествоиспытателей, Географического общества, а также города Одессы. Во время этой экспедиции на канонерской лодке «Запорожец» Н. Д. взял пробы грунта с разных глубин в пяти различных пунктах Черного моря.

---

* Н. Д. Зелинский. Исследование явлений стереоизомерии среди насыщенных углеродистых соединений. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1964, стр. 175.

** Н. Д. Зелинский. Там же, стр. 278.

Этот интересный материал был исследован Н. Д. совместно с доктором Брусиловским на бактериологической станции и в химической лаборатории Новороссийского университета. В результате этих исследований Н. Д. пришел к выводу, что как Черное море, так и одесские лиманы находятся в современную нам эпоху в стадии сероводородного брожения, которое в отдаленное время было незначительным, теперь же увеличилось и будет, по-видимому, усиливаться в дальнейшем. Таким образом, гипотеза Н. И. Андрусова о происхождении сероводорода в Черном море из белковых веществ — организмов, вымерших в недавнем геологическом прошлом, была оставлена. Н. Д. показал, что микроорганизмы Черного моря могут выделять сероводород даже при полном отсутствии белкового вещества. Результаты этой работы были опубликованы Н. Д. в статье: «О сероводородном брожении в Черном море и одесских лиманах», вышедшей в 1893 году. Это исследование характеризует широту интересов Н. Д. и его внимание к биохимическим проблемам, находившимся в поле его зрения на протяжении многих лет его научной деятельности.

В 1893 г. освободилась кафедра органической и аналитической химии в Московском университете, занимаемая учеником А. М. Бутлерова проф. В. В. Марковниковым, в связи с уходом его на пенсию по выслуге лет. В связи с этим Министерство народного просвещения обратилось к известному петербургскому химику проф. Н. А. Меншуткину с просьбой указать — «кого из молодых химиков он мог бы рекомендовать на кафедру в Московский университет». Н. А. Меншуткин указал на Н. Д., после чего министром народного просвещения И. Д. Деляновым был издан указ о назначении Н. Д. экстраординарным профессором Московского университета. «Еще до назначения меня в Московский университет,— вспоминал Н. Д.,— я написал проф. В. В. Марковникову, что меня имеют в виду назначить на занимаемую им кафедру за выслугой им 25 лет, и просил его принять меры в вопросе о сохранении им кафедры для себя на следующее пятилетие. В этом же письме я уведомил Марковникова о том, что в случае моего назначения на занимаемую им кафедру, я буду очень рад работать одновременно с ним в Московском университете». О том, насколько важным и значительным событием в жизни Н. Д. было его назначение в Московский университет, можно судить по его письму в Петербург Д. И. Менделееву, написанному по этому поводу *.

Переезд из Одессы в Москву был переломной вехой в жизни Н. Д. С Одессой было связано отрочество, юность и первая пора зрелости. Н. Д. покидал Одессу уже будучи крупным ученым и автором 38 научных работ, сделавших его имя известным тогдашнему химическому миру. С Одессой были связаны друзья его юности, первые ученики и сотрудники.

* Письмо Н. Д. Зелинского к Д. И. Менделееву от 4 июля 1893 г. (НАМ ЛГУ, 3 альб., д. 452, л. 401).

Из первых учеников Н. Д. большим его другом был А. М. Безредка, впоследствии выдающийся микробиолог и сотрудник Пастера. Многолетняя дружба связывала Н. Д. с виднейшим бактериологом Я. Ю. Бардахом, одним из основателей первой в России бактериологической станции. В Одессе Н. Д. сблизился и с семьей Е. А. Ферсмана, сын которого А. Е. Ферсман стал впоследствии выдающимся геохимиком, коллегой и близким другом Н. Д. В Одессе же Н. Д. впервые встретился в 1883 г. на 7-м съезде естествоиспытателей и врачей с А. М. Бутлеровым, идеям которого остался верен до конца своей жизни.

Покинув Одессу, Н. Д. в течение многих лет не порывал связи с этим родным для него городом и до 1912 года бывал там постоянно. С этим же городом связана и первая женитьба Н. Д. на Раисе Ивановне Дроковой, когда он был студентом 2-го курса университета.

Подводя итог одесскому периоду жизни и деятельности Н. Д., следует сказать, что в этот период он полностью сформировался как глубокий исследователь, заявивший о себе ученому миру целым рядом научных открытий, проявил себя как талантливый лектор и прекрасный научный руководитель.

* * *

В конце августа 1893 года Н. Д. переехал из Одессы в Москву. «Никогда не смея мечтать о том, чтобы стать профессором старейшего Московского университета, созданного гением Ломоносова,— вспоминал об этом времени Н. Д.,— я вступил в его стены не без некоторого волнения, тем более, что мне пришлось занять кафедру проф. Марковникова. Его научные работы были уже достаточно известны и оценены научным миром». Н. Д. получил в свое заведование аналитическое отделение химической лаборатории университета и половину органического — другая половина последнего осталась в пожизненном заведовании проф. В. В. Марковникова. Новое положение Н. Д. налагало на него огромную ответственность. В. В. Марковников возглавлял лабораторию аналитической и органической химии в Московском университете с 1873 г. и пользовался заслуженным признанием как крупный химик-органик, создавший свою научную школу. «Это был ученый, стоявший на уровне современного ему научного развития химии» *, — писал о нем Н. Д. Ученик Бутлерова — Марковников принимал деятельное участие в разработке основных вопросов теории химического строения. На протяжении ряда лет

---

* Н. Д. Зелинский. Химия в Московском университете с его основания до настоящего времени. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV, стр. 492.

В. В. Марковников занимался исследованием состава и химической природы кавказской нефти с выделением из нее по возможности химически чистых углеводородов и определением их строения.

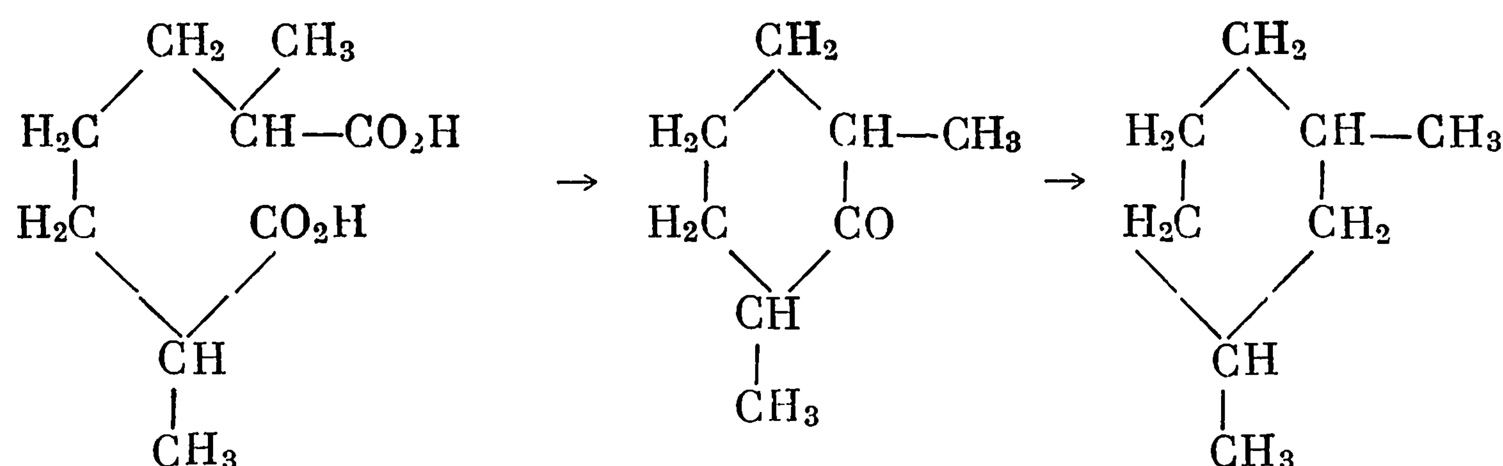
Как известно, в конце XIX века актуальной задачей русской органической химии было изучение состава нефти, представляющей очень сложную смесь многочисленных соединений, в основном углеводородов, часто близких по своей природе и трудно разделимых. В то время нефть употреблялась лишь как топливо, но ученым уже было ясно, что этот дешевый продукт может быть использован как сырье для ряда важнейших химических производств. Для рационального использования нефти в химической промышленности необходимо было изучение ее химического состава, а это требовало разработки методов ее исследования, выделения составляющих ее углеводородов и изучения их свойств. Как известно, первые исследования бакинской нефти относятся к 70-м годам прошлого века, однако вопрос о ее химическом составе получил некоторое освещение лишь в 80-х годах. Много сделано было в этом отношении трудами Д. И. Менделеева и особенно В. В. Марковникова. Известно было, что в состав нефти входят парафины и гидроароматические углеводороды, представляющие наиболее ценную ее часть. В. В. Марковников установил, что основные углеводороды бакинской нефти относятся к особому классу алициклических углеводородов или циклопарафинов, которые он предложил назвать нафтенами.

Н. Д. также заинтересовался составом кавказской нефти, однако его работы в этой области приняли иное направление, нежели работы Б. В. Марковникова, в лаборатории которого научные интересы были сосредоточены главным образом на теоретических вопросах и где мало интересовались новыми методами синтеза. Вспоминая годы своей работы сначала с В. В. Марковниковым, а затем с Н. Д. Зелинским и сопоставляя направление этих работ, проф. Г. Л. Стадников писал: «В лаборатории Н. Д. направление работ было другое. В конечном счете в то время Н. Д. также интересовался составом кавказской нефти, но изучение этого состава велось с применением всех новейших методов исследования, среди которых особенно выделялись в то время синтезы с помощью магнийорганических соединений и реакция каталитической гидрогенизации Сабатье и Сандерена. Нужно перенестись мыслью в лабораторию того времени, чтобы понять значение введения в область изучения состава нефти этих реакций» *.

Занимаясь исследованием бакинской нефти, Н. Д. в 1895 г. получил первый синтетический углеводород кавказской нефти, первый химически чистый нафтен (диметилциклогексан).

---

* Г. Л. Стадников. Две химические школы в Московском университете. Ученые записки МГУ, вып. 3. М.— Л., 1934, стр. 138—139.



Диметилпимелиновая кислота Диметилциклогексанон Диметилциклогексан

За синтезом диметилциклогексана, осуществленным Н. Д. из диметилпимелиновой кислоты, последовал целый ряд оригинальных работ по синтезу эталонных нафтенов, впервые полученных в московской лаборатории Н. Д. совместно со своими учениками. Основополагающие работы Н. Д. по синтезу нафтенов относятся к 1895—1907 гг., однако он неоднократно возвращался к ним и позднее. Синтез нафтенов решительно повлиял на развитие вопроса о природе углеводородов кавказской нефти. Сопоставление свойств первого синтетического нафтена с природным октанафтеном подтвердило их принципиальное тождество, что явилось крупнейшим достижением в этой области. В 1894 г., когда Н. Д. приступил к работе в области химии нефти, было кратко описано лишь семь нафтенов и для большинства из них не были определены даже их физические константы. К 1911 г. Н. Д. и его учениками было синтезировано более сорока нафтенов, детально описаны их физико-химические свойства и разработаны методы их превращения в ароматические углеводороды высокой ценности. Синтез нафтенов явился одним из поворотных моментов не только в развитии научно-исследовательской деятельности Н. Д., но и в развитии химии нефти как самостоятельной области органической химии. По существу, химия нефти, как самостоятельная область органической химии, получает свое право на существование начиная именно с этих исследований Н. Д. по синтезу нафтенов.

12 октября 1893 г. Н. Д. прочел в Московском университете свою вступительную лекцию «Научное значение химических работ Пастера». Она была посвящена одному из самых актуальных вопросов химической науки того времени: оптической деятельности органических химических соединений и их стереоизомерии. «Идеи Пастера представляют собой глубокий научный интерес как по самой сущности своей, так и по после-

довательности их развития. Вот почему я и считал бы уместным в мою первую лекцию в Московском университете, этой старейшей alma mater русской молодежи, перед лицом глубокоуважаемых товарищей и вашим, господа студенты, возобновить в памяти значение научной деятельности человека, оказавшего громадное влияние на развитие не только сложных областей в химии и биологии, но неотразимое влияние которого сказывается и в современном прогрессе химических теорий, заставляющих все настойчивее и настойчивее переносить наши представления о химических молекулах в пространство, придавая им геометрическое построение» *. Так начал свою лекцию Н. Д. в Большой химической аудитории Московского университета. В ходе этой замечательной лекции Н. Д. подчеркнул, что идея Пастера, заключающаяся в том, что диссимметрия во внутреннем расположении молекул какого-либо химического соединения должна непременно выразиться и в наружных свойствах этого тела, привела его к в высшей степени важному открытию — *найденному соотношению между определенно выраженной асимметрией химического соединения и жизнедеятельностью организма.* — «Эти открытия,— продолжал Н. Д.,— еще более убеждают Пастера, что руководившая им до сих пор предвзятая идея о молекулярной диссимметрии и асимметричных силах, действительно, должна играть громадную роль и иметь реальное выражение во многих явлениях жизни нашей планеты». Свою лекцию Н. Д. закончил следующей мыслью: «Не существует ли во вселенной другой солнечной системы, также построенной по асимметрическому плану и представляющей как бы космический изомер (антипод) нашей системы. Если да, то органическая жизнь на одной из планет такой системы, соответствующей в космическом распределении планетных систем нашей земле, должна поддерживаться созиданием и разрушением левого сахара (углевода) и правого белка. Вот вопросы и соображения, которые невольно возникают при сравнении невидимого мира химических молекул с космическим молекулярным миром» **.

Лекция Н. Д. произвела на студентов большое впечатление новым живым направлением научной мысли, глубиной затронутых вопросов. О реакции, с которой она была встречена среди учащейся молодежи, можно судить еще и потому, что после лекции к Н. Д. обратились два студента — Л. А. Чугаев и Н. А. Шилов с просьбой принять их в лабораторию для научно-исследовательской работы под его руководством ***. Так, в стенах Московского университета было положено начало крупнейшей в истории науки химической школы — школы Зелинского. Как из-

* Н. Д. Зелинский. Научное значение химических работ Пастера. См. наст. том, стр. 428.

** Там же, стр. 471.

*** В. П. Кравец. Жизненный путь академика Н. Д. Зелинского, рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

вестно, впоследствии Л. А. Чугаев и Н. А. Шилов стали виднейшими химиками и создателями собственных научных направлений.

В Московском университете Н. Д. принял на себя чтение основного курса органической химии для студентов естественного отделения (химического факультета, как такового, тогда еще не существовало), общее руководство их практическими занятиями по аналитической и органической химии и непосредственное руководство работами студентов-дипломников и оставленных при кафедре органической химии. Некоторое время (1899—1904 гг.) Н. Д. читал также курс органической химии для студентов медицинского факультета, будучи приглашен для этого факультетом по представлению И. М. Сеченова, с которым Н. Д. поддерживал в Москве тесную дружбу. Вспоминая роль И. М. Сеченова в первые годы своего становления в Московском университете, Н. Д. писал: «В Москву я явился совершенным чужаком, так как здесь у меня не было не только друзей, но даже и знакомых. Тем драгоценнее была для меня дружба И. М. Сеченова, знавшего меня по Одессе и имевшего отзывы обо мне от А. О. Ковалевского. Этот великий ученый и несравненный преподаватель, давно стоявший уже на вершине своей славы, встретил меня, молодого начинавшего жизнь 32-летнего профессора, как друг и как равный, не допускавший в наших отношениях никакого намека на расстояние, разделявшее меня, начинающего работника, от его собственного положения признанного главы огромной научной школы и крупнейшего авторитета в глазах всего ученого мира» *. Спустя некоторое время в Московский университет прибыли ученики Н. Д. из Одессы, С. Г. Крапивин и А. Г. Дорошевский. С. Г. Крапивин, в роли ассистента Н. Д., работал в лаборатории органической химии и руководил занятиями студентов.

В 900-е годы в лабораторию Н. Д. приходят С. С. Наметкин, В. П. Кравец и Г. Л. Стадников. Вот как описывает свою первую встречу с Н. Д. проф. В. П. Кравец: «Впервые я увидел Н. Д. Зелинского в 1900 г., когда студентом 1-го курса естественного отделения физико-математического факультета я начал посещать химический корпус, где нам читался курс неорганической химии... В коридоре по пути в аудиторию наша группа студентов встретилась с проходящим Н. Д.; мы невольно посторонились и поклонились ему — он поразил нас своим необыкновенным обликом — благородными чертами лица, большими, вдумчивыми, выразительными глазами. Мы узнали, что это был профессор Зелинский» **. Андрей Белый так характеризует Н. Д. в этот же период.

«Проходя качественный анализ у Н. Д. Зелинского, мы ходили настоящими химиками пусть хоть месяц; вне этого не могли сдать зачета; он

* Н. Д. Зелинский. Краткая речь в ответ на приветствие 29 марта 1941 г., рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

** В. П. Кравец. Жизненный путь академика Н. Д. Зелинского, рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

мягко, но твердо гнал нас сквозь химический строй; в воспитании умения хоть немного понюхать научного пороха огромная заслуга профессора...

Он выжимал из нас знание, а мы не вызубривали; готовиться к экзамену у него нам порою казалось нелепостью: готовились в лаборатории, в ежедневных буднях, которыми с мягкой настойчивостью обставлял он нас всех; принужденья ж не чувствовали; химию знали лучше других предметов, если бы другие профессора умели присаживать так к прохожденью предмета, то средний уровень знаний повысился бы.

Строгий, мягкий, приятный, нелицеприятный, высоко держащий преподавание,— таким видится Николай Дмитриевич.

Высокий, прямой, с закинутой головой, отчего над спиною сияла почтенная лысина, с длинными мягкими вьющимися каштановыми волосами почти до плеч и с окладистой бородой (после — стриженной удлиненною эспаньолкой), прямоносый, с мягкими усами, с большими, умными глазами, весьма обведенными синевой, приятно бледный,— неслышно оп шел коридорами иль между рядом приборов, порой останавливаясь и разговаривая очень тихо, точно шел он пространствами древнего храма; но в оттенке торжественности позы не было; это была торжественность про себя: от сознания культурного дела, творимого здесь» *.

Н. Д. всегда относился с большой любовью к студентам, и они платили ему тем же. О том, насколько гуманным было отношение Н. Д. к студенческой молодежи, свидетельствует, например, то, что во время студенченских забастовок он выручал ее организаторов, пропуская их через внутренний лабораторный ход своей квартиры в Долгоруковский переулок (ныне ул. Белинского), в то время, как здание Московского университета было оцеплено полицией.

В 1904 г. скончался В. В. Марковников, и заведование лабораторией органической химии в университете полностью легло на плечи Н. Д.

Касаясь некоторых сомнений Марковникова относительно будущности химии в Московском университете, печатно высказанных им еще в начале XX века, в период их совместной работы в стенах Московского университета, Н. Д. позднее писал: «Это написано было в 1901 г. (а в мое заведование лаборатория поступила с 1893 г.), когда определенно выяснилось, что за 8 лет моего управления химический корабль Московского университета, не терпя аварий, пошел по путям, предначертанным теоретическим развитием химического знания.

Я очень счастлив, что будущее органической химии, насчет которого у Марковникова, по-видимому, возникали некоторые сомнения, оказалось и в научно-исследовательской работе и в преподавании не менее прогрессивным, чем тогда, когда все дело находилось в его руках» **.

* А. Белый. На рубеже двух столетий. М.— Л., изд-во «Земля и фабрика», 1931.

** Н. Д. Зелинский. Химия в Московском университете с его основания до настоящего времени. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 493.

В 1905 г. лаборатория органической химии расширилась за счет нового помещения, строительство которого началось по замыслу Н. Д. в 1902 г. В этой пристройке, стоившей Н. Д. много забот и хлопот, разместился в верхнем этаже зал органического практикума на 40 мест, а внизу был расположен кабинет Н. Д., библиотека и комната для занятий оставленных при университете *. Вспоминая о работе в зале органического практикума, проф. В. П. Кравец писал: «С 1906 г. до 1911 г. в этом небольшом зале работали 8—10 человек. Работа шла с утра до глубокого вечера. Последним уходил Н. Д. Часто он заходил к нам, живо интересовался ходом нашей работы, и иногда становился у стола и сам перегонял синтезированный продукт, полученный в результате многонедельной, а иногда и многомесячной работы. Н. Д. был для нас живым олицетворением образа ученого — главы большой растущей школы химиков-органиков **.

В эти же годы Н. Д. занялся вопросом ароматизации нефти, связанным с основным вопросом науки о нефти — с вопросом о ее рациональном использовании. Еще в 70-х годах Д. И. Менделеев указывал на всю нецелесообразность использования этого ценнейшего ископаемого исключительно как топлива. Известна его крылатая фраза, сказанная по поводу такого использования нефти: «Ведь в печах могут гореть и сторублевые ассигнации, но кому же придет в голову таким образом использовать ассигнации?». Для химика ароматизация нефти была единственной дорогой, которая через ароматические углеводороды должна была привести от нефти к краскам, фармацевтическим препаратам, взрывчатым веществам и другим продуктам высокой химической ценности.

Основание технической переработки нефти на ароматические углеводороды положила работа А. Летнего, который в 1878 г. начал исследовать разложение нефтяного дегтя и выделил из него целую группу углеводородов ароматического ряда. В конце 90-х годов над улучшением методики процесса ароматизации нефти и повышением выходов в этом процессе ароматических углеводородов занялся инженер-технолог А. Н. Никифоров, который сконструировал специальную реторту для ароматизации нефти и взял на нее патент. Н. Д. пригласил в свою лабораторию этого изобретателя и сам принял деятельное участие в химической стороне его работы. Для того чтобы проверить в лабораторных условиях способ А. Н. Никифорова, применяемый в заводских условиях в г. Кинешме и привлекший внимание Н. Д. большим выходом ароматических углеводородов, А. Н. Никифоров по просьбе Н. Д. соорудил в его университетской лаборатории свою установку в небольшом масштабе для разложения

* В настоящее время здесь находится Лаборатория им. Н. Д. Зелинского при Институте органической химии АН СССР.

** В. П. Кравец. Жизненный путь академика Н. Д. Зелинского, рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

нефти. Этот аппарат позволял Н. Д. разлагать ежедневно до 10 литров нефти и получать при этом бензол, ксилол и др. ароматические углеводороды. В своем письме Д. И. Менделееву, заинтересовавшемуся этой работой, Н. Д. писал: «Бензол и толуол, полученные этим способом, не содержат совершенно тиофена, легко нитрируются и дают анилин превосходного качества в выходах, близких теоретическим. Не сомневаюсь в том, что выработка бензола из кавказской нефти, превращение последней в большие химические ценности сильно оживят наше химическое производство» *.

Своим авторитетом ученого Н. Д. во многом содействовал тому, что уже в начале 900-х годов около г. Кинешмы (Ивановской области) был пущен в ход специальный завод, на котором по способу Никифорова получались ароматические углеводороды, а из них нитробензол, анилин и другие продукты. Так при содействии и непосредственном участии Н. Д. был *впервые в России осуществлен в заводском масштабе вариант современного термического крекинга.*

В 1905 г., совместно со студентом И. Паппе, Н. Д. впервые осуществил реакцию контактно-каталитического расширения пентаметиленового цикла в шестичленный на примере превращения этилциклопентана в метилциклогексан и толуол под влиянием бромистого алюминия. Позднее в лабораториях Н. Д. Зелинского в МГУ и в Академии наук СССР, на основе этого важного открытия, равновесная реакция расширения пятичленного цикла была существенно усовершенствована применением хлористого алюминия и нахождением оптимальных условий. Детальными исследованиями Н. Д. с учениками было установлено, что ресурсы шестичленных цикланов, содержащихся в нефтяных погонах, при помощи этой реакции можно повысить на 15—25%.

В 1906 г., поставив себе целью синтезировать аминокислоты из кетонов, полученных на базе нефтяных углеводородов, Н. Д. впервые разработал доступный метод получения α-аминокислот. Объяснение механизма этой реакции, предложенное Н. Д., стало общепринятым. В этот же период Н. Д. совместно с Г. Л. Стадниковым и другими учениками синтезировал и изучил большое число аминокислот различного строения. Циангидринный синтез α-аминокислот по методу Н. Д. вошел во все практические руководства по органической химии. Замечательные работы Н. Д. по синтезу α-аминокислот и их эфиров явились как бы преддверием к исследованиям Н. Д., посвященным выяснению строения белковой молекулы и создавшим новое направление в химии белка.

Научно-педагогическая деятельность Н. Д. в стенах Московского университета, постепенно расширяясь, продолжалась до 1911 г. Невозможно

* Из письма Н. Д. Зелинского к Д. И. Менделееву от 21 ноября 1903 г., Москва. (НАМ МГУ, 3 альб., д. 225, л. 127.)

перечислить в кратком очерке все стороны этой деятельности, поэтому приходится ограничиться кратким изложением основных направлений его химических работ. «К этому периоду,— как писал С. С. Наметкин,— относится целый ряд основных работ Н. Д. в различных областях органической и физической химии, проведенных частью собственноручно, частью совместно с многочисленными учениками и сотрудниками, как-то: синтез нафтенов, многообразные и оригинальные приложения реакции Гриньяра в области соединений алициклического и жирного ряда, разработка простого метода получения α-аминокислот и их эфиров, исследования по электропроводности солей и кислот в растворе метилового спирта, исследования в области спектров поглощения ультрафиолетовых лучей нитросоединений, начало работ в области гидрогенизационного и дегидрогенизационного катализа, работы по ароматизации нефти, начало обширных исследований по каталитическому гидролизу белковых веществ и мн. др.» *. Так же трудно дать и сколько-нибудь исчерпывающий перечень учеников Н. Д. за первый московский период его деятельности, проявивших себя теми или иными заслугами в области химической науки и промышленности. С. С. Наметкин приводит следующий список сотрудников Н. Д. этого периода, впоследствии принявших на себя руководящую роль в преподавании различных отраслей химии в должности профессоров высшей школы: Л. А. Чугаев (Ленинград), Н. А. Шилов (Москва), С. Н. Наумов (Ташкент), И. Ф. Гутт (Баку) и Н. А. Розанов (Воронеж); и далее в порядке окончания Московского университета: А. Н. Лебедев (Москва), П. П. Лебедев (Москва), В. В. Челинцев (Саратов), С. С. Наметкин (Москва), А. Е. Мозер (Москва — Карлсруэ), Г. Л. Стадников (Одесса — Москва), Е. С. Пржевальский (Москва), А. В. Раковский (Москва), Н. А. Изгарышев (Москва), Н. А. Шлезингер (Саратов), Д. К. Александров (Москва), А. Е. Успенский (Москва), В. П. Кравец (Москва), Б. М. Беркенгейм (Москва), В. В. Логинов (Москва), И. В. Куликов (Москва), Н. Л. Глинка (Москва), Н. И. Червяков (Москва) и др. Среди сотрудников Н. Д. должны быть упомянуты А. Г Дорошевский и С. Г. Крапивин, его ученики по Новороссийскому университету, а также А. Н. Реформатский и В. В. Рудевич, которых Н. Д. застал в Москве уже в должности сверхштатных лаборантов университета.

Одновременно с работой в университете Н. Д. находит время для общественной деятельности. В конце 90-х годов прошлого столетия в Москве вновь открылись Высшие женские курсы, созданные еще в 1872 г. благодаря стараниям проф. В. И. Герье и преобразованные после 1917 г. во 2-й Московский государственный университет. Н. Д. организовал на

---

* С. С. Наметкин. Николай Дмитриевич Зелинский (Биографический очерк). Ученые записки МГУ, вып. 3. М.— Л., 1934, стр. 8.

курсах кафедру органической химии и стал первым ее руководителем, создал там прекрасную лабораторию и привлек к работе своих учеников — С. С. Наметкина и С. Г. Крапивина. Н. Д. принял также деятельное участие в организации в 1908 г. Народного университета им. Шанявского. Большое участие принимал Н. Д. и в работе московских научных обществ. Еще в Одессе Н. Д. был деятельным членом Новороссийского общества естествоиспытателей, а после переезда в Москву сразу же включился со всей своей энергией в научную жизнь тех двух добровольных обществ, которые в те годы были центрами, объединявшими натуралистов Москвы. Это были: старейшее русское общество естествоиспытателей — Московское общество испытателей природы, основанное в 1805 г., и возникшее около полувека спустя Московское общество любителей естествознания, антропологии и этнографии. Н. Д. принимал большое участие в жизни химической секции Московского общества любителей естествознания, антропологии и этнографии, на заседаниях которой он неоднократно выступал с интереснейшими докладами о своих работах. Тесно связан был Н. Д. и с Русским физико-химическим обществом, а также обществом содействия успехам опытных наук и их практических применений имени Х. С. Леденцова. Но особенно тесно, на протяжении 60 лет, до самого конца своей жизни Н. Д. был связан с Московским обществом испытателей природы, среди членов которого мы встречаем Чарльза Дарвина и Араго, Сеченова и Менделеева, Тимирязева и Павлова. В своей речи, посвященной памяти президента Общества М. А. Мензбира, Н. Д. так охарактеризовал деятельность Общества на рубеже XIX и XX вв.: «Вспоминая о плодотворной деятельности М. А. Мензбира в области естествознания, нельзя забывать его важной роли в жизни старейшего в России научного общества — Московского общества испытателей природы, существующего более 140 лет. Оно объединяло лучшие научные силы во всех областях естествознания, и полезную работу его можно было сравнить с деятельностью Академии наук в дореволюционное время в Петербурге» *.

К участию в деятельности Общества Н. Д. привлек Н. А. Умов, возглавлявший Общество испытателей природы в конце XIX и начале XX в 21 октября 1893 г. Н. Д. был избран членом Московского общества испытателей природы. Его первый доклад в стенах Общества, посвященный вопросу о сероводородном брожении в Черном море, был заслушан в 1894 г. на объединенном заседании Общества и IX Съезде русских естествоиспытателей и врачей. В 1894 г. Н. Д. был избран почетным членом Общества с вручением соответствующего диплома, а в 1895 г. он выступил на годичном собрании Общества с речью, посвященной памяти

---

* Н. Д. Зелинский. Научный подвиг М. А. Мензбира. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 569.

Л. Пастера. Свою речь на годичном собрании Общества в 1898 г. Н. Д. посвятил новым элементам, открытым в атмосфере и методам их исследования. Вице-президент Московского общества испытателей природы, проф. В. А. Варсанофьева, касаясь деятельности Н. Д. в Обществе, пишет: «Он один из первых откликнулся на открытие радия и подчеркнул колоссальное значение этого открытия в докладе «О радиоактивных веществах», сделанном им на заседании Общества испытателей природы в 1900 г.» *

В начале 900-х гг. Н. Д. организует Центральную лабораторию Министерства финансов в Москве. Постройка и оборудование этого учреждения, прошедшие под его руководством, привели к созданию лаборатории, прекрасно приспособленной не только для специальных потребностей этого ведомства, но и для работ чисто научного характера, а первые кадры ее работников составились из ближайших учеников Н. Д.

В 1899 г. Н. Д. постигла тяжелая утрата — умерла в преклонных годах воспитавшая его бабушка. Подчеркивая роль, которую сыграла эта незаурядная женщина в его жизни, Н. Д. писал в своей краткой автобиографии, составленной им в 1901 г.: «Мой краткий биографический очерк страдал бы существенным недочетом, если бы я не упомянул с чувством глубокой благодарности о светлом для меня образе покойной бабки моей, Марии Петровны Васильевой, заменившей мне отца и мать» **.

В 1905 году скончался Иван Михайлович Сеченов, что явилось ударом для Н. Д., знавшего Сеченова со дней своего отрочества и горячо его любившего. С гимназических лет Н. Д. увлекался идеями великого физиолога, и, уже будучи профессором Московского университета, продолжал ходить на его лекции по физиологии, слушая и записывая их наряду со студентами,— «Дружба Ивана Михайловича была для меня даром судьбы, согревавшим меня много лет»,— писал впоследствии Н. Д., вспоминая И. М. Сеченова.— «Общение с Иваном Михайловичем было и осталось одной из самых больших удач и радостей, встреченных мною в жизни» ***. В 1908 г. от продолжительной и тяжелой болезни скончалась жена Н. Д.— Раиса Ивановна, с которой он прожил свыше четверти века. В 1909 г. Н. Д. женился на Евгении Павловне Кузьминой-Караваевой, от брака с которой у него родилась дочь, названная в честь его первой жены Раисой. В это время приемному сыну Н. Д. Александру было 8 лет.

---

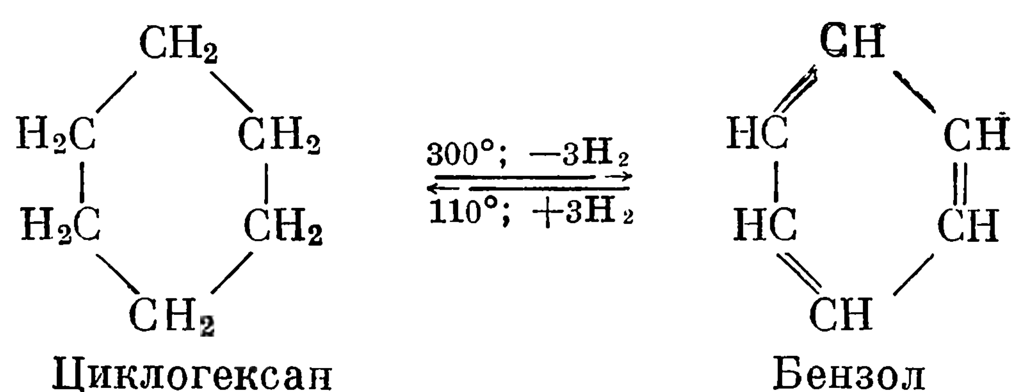
* В. А. Варсанофьева. Николай Дмитриевич Зелинский. (К истории русской науки), Бюлл. Моск. об-ва испытат. природы, Отд. геологич., т. XXXVII (I). М., изд-во МОИП, 1962, стр. 137.

** Н. Д. Зелинский. Автобиография, составленная для статьи В. В. Марковникова «Исторический очерк химии в Московском университете». В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 472.

*** Н. Д. Зелинский. Краткая речь в ответ на приветствия к юбиляру 29 марта 1941 г., рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

Начало XX века ознаменовалось большими достижениями в научной работе Н. Д. Именно к концу первого московского периода относится начало его систематических исследований в области катализа, когда им были осуществлены в 1911 г. в химической лаборатории Московского университета первые опыты по дегидрогенизационному катализу нафтенов с применением платины и палладия, ставших впоследствии незаменимыми катализаторами.

В поисках катализатора, который производил бы дегидрогенизацию шестичленных цикланов при температурах не свыше 300—310°, т. е. в условиях, исключающих пиролиз, Н. Д. открыл, что платиновая и палладиевая черни при 300° нацело дегидрируют циклогексан до бензола: при 110°, наоборот, те же катализаторы гидрируют бензол до циклогексана:



От циклогексана отрываются сразу шесть атомов водорода, и получается ароматическое ядро; промежуточных форм — циклогексена и циклогексадиена обнаружить не удается. В этом состоит замечательное отличие от пиролитического разложения циклогексана, которое наступает только выше 600° и ведет к образованию циклогексена, а дальнейший распад приводит в основном к 1,3-бутадиену и этилену. С катализаторами, предложенными Н. Д.— палладием и платиной,— не происходит и побочных реакций, которые преобладали над дегидрогенизацией в опытах с никелевым катализатором у Сабатье и Сандерена.

Так был открыт **дегидрогенизационный катализ**, ставший с тех пор важнейшим методом в исследовании природы углеводородов и представляющий собою замечательную реакцию перехода от гексагидроароматических углеводородов к ароматическим.

Эта реакция получила дальнейшее освещение в последующих исследованиях Н. Д. и его школы. В совместных работах с Г. С. Павловым и А. А. Баландиным была изучена кинетика дегидрогенизационного катализа, получившая детальное развитие в более поздних исследованиях А. А. Баландина совместно с А. М. Рубинштейном, Н. И. Шуйкиным и Ю. К. Юрьевым.

Поскольку при дегидрогенизационном катализе дегидрогенизации подвергается только шестичленное кольцо гексаметилена и его производное, а углеводороды с пятичленными кольцами не испытывают отщепления

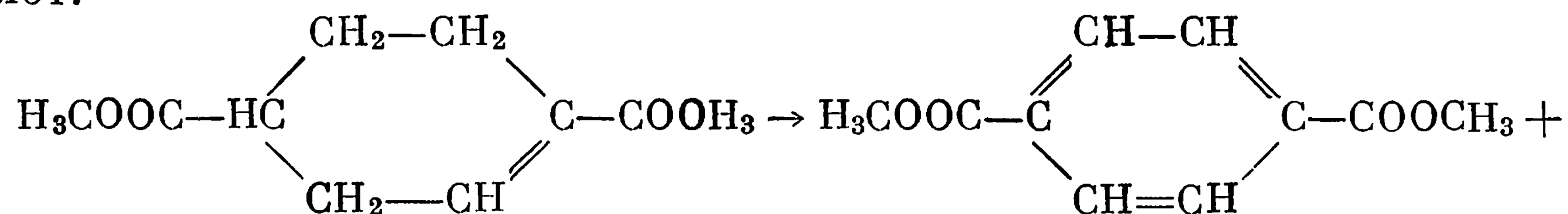
водорода под влиянием катализатора, то открытое им явление Н. Д. вполне справедливо причислил к случаям избирательного, селективного катализа, проведя аналогию с явлениями биохимии, именно с влиянием ферментов, которые обладают особо выраженной избирательностью своего действия.

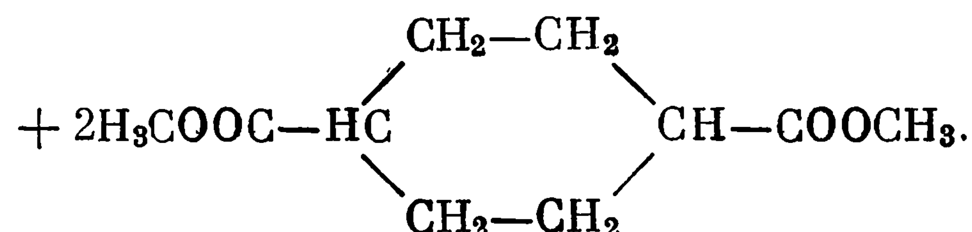
Таким образом, работами Н. Д. была твердо установлена селективность дегидрогенизационного катализа в разработанных им условиях. Однако, найдя эту замечательную закономерность, Н. Д. не остановился на том, чтобы просто ее констатировать. Уже в первом своем исследовании, посвященном дегидрогенизационному катализу, он ищет возможности его применения с тем, чтобы путем дегидрогенизационного катализа отделять производные циклогексана от других углеводородов. Мы вполне поймем важность этой мысли, если вспомним, насколько сходны по своим химическим реакциям все алициклические углеводороды и насколько трудно провести их разделение. Метод дегидрогенизационного катализа в отношении гексагидроароматических углеводородов сразу пробивает брешь в этой казавшейся непреодолимой трудности. Со всей настойчивостью ставит Н. Д. опыты в этом направлении, достигая блестящих успехов. Применяя этот метод в своих последующих работах, Н. Д. пришел к выводу, что кавказская нефть в главной своей части состоит из углеводородов с пятичленными циклами. Этому перевороту во взглядах на природу кавказской нефти мы целиком обязаны работам Н. Д. по дегидрогенизационному катализу.

В дальнейшем в лаборатории Н. Д. при помощи открытого им дегидрогенизационного катализа был осуществлен прямой переход к реакционноспособным ароматическим углеводородам от самых инертных углеводородов — парафиновых, что до того времени считалось невозможным.

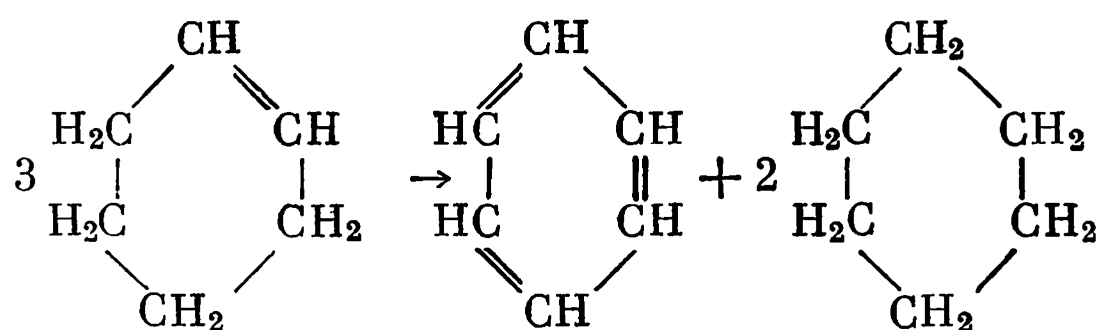
К тому же 1911 г. относится открытие Н. Д. совместно с Н. Л. Глинкой весьма интересной реакции перераспределения водорода в шестичленных цикланах под каталитическим воздействием тонкодисперсных палладия и платины с образованием соответствующих цикланов и ароматических углеводородов. Эта реакция перехода от лабильных форм к стабильным необратима, поэтому открытое им явление Н. Д. назвал *необратимым катализом*.

Это открытие было сделано на примере контактного превращения метилового эфира тетрагидротерефталевой кислоты под влиянием палладиевой черни; уже при комнатной температуре этот эфир превращался в смесь метиловых эфиров терефталевой и *цис*-гексагидротерефталевой кислот:





В дальнейшем Н. Д. в сотрудничестве с Г. С. Павловым в 1924 г. установил, что циклогексен при пропускании его над палладием при 164° нацело превращается в смесь циклогексана и бензола:



Эта реакция перераспределения водорода также является необратимой, поскольку из циклогексана и бензола нельзя каталитически получить циклогексен. Исследования в этой области были продолжены Н. Д. в сотрудничестве с Б. А. Казанским и Р. Я. Левиной, развившей необратимый катализ в крупное самостоятельное направление.

В 1911 г. в жизни Московского университета произошло памятное событие, вошедшее в историю. Речь идет об отставке прогрессивной части университетской профессуры. Это событие имело настолько широкий общественный резонанс, что следует коротко остановиться на его истории.

В связи с общественным движением, вызванным революцией 1905 г., 27 августа этого года был издан указ, восстановивший право университетов России избирать ректора, его помощника и проректора. Тем самым была создана известная автономия высшей школы и предпосылки для нормального развития университетов. 2 сентября 1905 г. ректором Московского университета стал философ и общественный деятель С. Н. Трубецкой, а его помощником был избран известный экономист проф. А. А. Мануйлов. Осенью того же года, после смерти С. Н. Трубецкого, А. А. Мануйлов стал ректором, его помощником был избран проф. М. А. Мензбир, а проректором проф. П. А. Минаков. В 1907 г. А. А. Мануйлов был избран членом Государственного совета от Академии наук и университетов, где первую свою речь посвятил защите автономии университета против различных на него нападок. В 1908 г. А. А. Мануйлов, М. А. Мензбир и П. А. Минаков были переизбраны университетом на следующее четырехлетие, а в 1910 г. во главе Министерства народного просвещения был поставлен Л. А. Кассо, всячески противодействовавший выработке нового университетского устава, которым окончательно было бы закреплено университетское самоуправление. В связи с усиливающи-

мися студенческими волнениями, по инициативе Кассо, 11 января 1911 г. было опубликовано постановление Совета министров о недопущении в стенах высших учебных заведений студенческих собраний и вменении в обязанность полицейским чинам принимать быстрые и решительные меры против студентов. В ответ на это ничем неприкрытое вмешательство в дела университетского самоуправления ректор А. А. Мануйлов подал прошение об освобождении его от ректорских обязанностей, после чего он был уволен от должности ректора. Одновременно с А. А. Мануйловым в отставку подали помощник ректора М. А. Мензбир и проректор П. А. Минаков. На заседании 28 января 1911 г. Совет Московского университета почти единогласно поддержал ушедших в отставку членов президиума университета и признал, что исполнение этими лицами своих обязанностей при действии постановления Совета министров становится невозможным ввиду создавшегося в университете двоевластия (ректор и градоначальник). Обращение Совета университета в Министерство просвещения с поддержкой ушедшего в отставку Президиума не возымело никакого действия, и тогда целая группа ведущего профессорского и преподавательского состава Московского университета в знак протеста против репрессий и из солидарности к уволенным профессорам подала в отставку. Никогда еще Московский университет не переживал ничего подобного. В университете сразу прерывалась деятельность 112 ученых, среди которых было более 20 ведущих профессоров, в том числе: В. И. Вернадский, Н. Д. Зелинский, П. Н. Лебедев, К. А. Тимирязев, Н. А. Умов, В. К. Цераский, С. А. Чаплыгин и другие видные представители отечественной науки.

Многие из освободившихся кафедр были замещены назначенными министром лицами. Так было покончено с автономией Московского университета.

Подав в отставку в знак солидарности со своими коллегами в числе прогрессивной профессуры Московского университета, Н. Д. терял возможность преподавательской и исследовательской работы в университете, что являлось для него тяжелым ударом. Если для представителей гуманитарных и некоторых естественных дисциплин после ухода из университета еще оставалась какая-то перспектива для самостоятельной работы, то для Н. Д., неразрывно связанного с созданной во многом его руками, прекрасной химической лабораторией, уход из университета был почти равносилен катастрофе. Одновременно с Н. Д. университет покинули и ряд его учеников и сотрудников, среди них были: Н. А. Шилов, А. Н. Реформатский, М. Н. Шатерников и др.

Однако Н. Д. не остался бездеятельным и вскоре начал работать в открывшемся незадолго перед этим народном университете им. Шанявского, в создании которого он принимал в свое время деятельное участие, и где была уже оборудованная им химическая лаборатория.

До известной степени выход из создавшегося положения дала ему работа на посту заведующего Московской лабораторией Министерства финансов, организованной усилиями Н. Д. еще в 1903 г., в Лефортове. Однако работа Н. Д. в Москве продолжалась недолго. Министр финансов В. Н. Коковцов, в сентябре 1911 г. занявший пост Председателя Совета министров и знавший Н. Д. как выдающегося ученого, пригласил его на должность заведующего кафедрой товароведения на экономическом факультете Петербургского Политехнического института им. Петра Великого и директора Центральной лаборатории Министерства финансов в Петербурге. Все политехнические институты, основанные в период министерства С. Ю. Витте, находились в ведомстве Министерства финансов, а не Министерства народного просвещения, которым руководил Кассо. Так начался петербургский период деятельности Н. Д., продолжавшийся более пяти лет.

Покидая Москву, Н. Д. оставлял не только кафедру, лабораторию и уже довольно значительное число своих учеников, но и тот, ставший привычным для него уклад московской жизни с кругом друзей и близких ему людей науки и культуры, с которыми он соприкасался в течение 18 лет своей жизни и научной деятельности в Москве. С Москвой были связаны незабываемые воспоминания о дружбе с И. М. Сеченовым и контакты с такими учеными, как Н. А. Умов, Г. С. Павлов, В. И. Вернадский, М. А. Мензбир и многими представителями ученого мира Москвы, с которыми Н. Д. поддерживал долголетние сердечные отношения. В Москве также оставалась близкая Н. Д. семья Мамуровских, с одним из представителей которой — М. Г. Мамуровским — он состоял в большой дружбе; были связи и с артистическим миром Москвы — он был поклонником театрального искусства и музыки. Позднее Н. Д. вспоминал, какое сильное впечатление произвел на него Большой театр, когда в 1893 г. он был впервые на «Снегурочке» Римского-Корсакова. С Москвой было связано и знакомство Н. Д. с А. В. Неждановой, которой, начиная еще с Одессы, оказывал большое покровительство Иван Михайлович Сеченов. Н. Д. впоследствии так рассказывал об этом: «Мое знакомство с Антониной Васильевной произошло у Ивана Михайловича Сеченова. Сеченов знал А. В. еще в Одессе и поэтому, когда она переехала в Москву, он встретил ее тепло и радушно, выражая этим ту связь между искусством и наукой, которая не может не существовать. Ярко запомнились те встречи и концерты, которые устраивались на квартире у Ивана Михайловича. Это были непродолжительные годы (1900—1905 гг.), но и незабываемые. В домашней обстановке у И. М. Сеченова, когда только начиналась сценическая деятельность А. В. Неждановой, все общество, собиравшееся у него, восторгалось ее прекрасным голосом...». С московским периодом было связано увлечение Н. Д. Малым театром, а также встречи и дружба с И. Буниным, знакомство с тогда еще начинающим писателем Андреем Белым и многими другими представителями культуры и искусства Москвы.

С чувством большой грусти Н. Д. покинул Москву осенью 1911 г., впереди предстояла работа в Петербурге, перспективы которой, в научном отношении, были весьма туманны и неопределенны.

* * *

В конце 1911 г. Н. Д. переехал в Петербург, где занял кафедру товароведения на экономическом факультете Политехнического института. Здесь он продолжает свою научную работу, которая сосредоточивается в Центральной лаборатории Министерства финансов (Забалканский, 19), находящейся в его ведении. В скромных условиях этой лаборатории Н. Д. начинает в 1912 г. вплотную заниматься исследованием природы белков совместно со своим учеником и сотрудником В. С. Садиковым.

Как известно, в начале XX в. Ф. Гофмейстером в 1902 г. и Э. Фишером в 1906 г. была высказана мысль о полипептидной природе белковых веществ и предпринята экспериментальная работа для подтверждения предложенной теории. На основании своих исследований Э. Фишер и его ученики выдвинули взгляд, что белки состоят из длинных цепей отдельных аминокислот, соединенных друг с другом связями пептидного типа, иначе говоря, белки представляют собой гигантские полипептиды. Образно говоря, по этой теории аминокислоты, соединяясь друг с другом, образуют огромные нитеобразные цепи, представляющие собой молекулы белка.

Однако предпринятые учениками Э. Фишера после его смерти дальнейшие попытки доказать полипептидную природу белков путем прямого синтеза полипептидов не увенчались успехом и к 1910 г. развитие химии белка фактически приостановилось. Метод анализа белковых гидролизатов по Э. Фишеру оказался в ряде случаев бессильным, поскольку не позволял расшифровать до 40% азотного состава некоторых белков, так как ферменты не гидролизовали их целиком. Новый путь, предложенный и осуществленный Н. Д. в исследовании белков, состоял в том, что он впервые применил вместо ферментов и концентрированной серной кислоты неорганические катализаторы и нашел условия, в которых гидролиз каталитический приближается к гидролизу ферментативному. Н. Д. выбрал для этого каталитический гидролиз в присутствии слабых кислот и щелочей, но в условиях более высокой температуры, чем это обычно делалось, и значительно повышенного давления, и начал систематические работы по автоклавному гидролизу белков различных органов животных и даже целых экземпляров небольших животных. «Этот метод гидролиза,— как отмечал С. С. Наметкин,— сыграл большую роль в направлении работ целого ряда исследователей и вызвал появление новых воззрений на структуру белков». Свои новые взгляды на структуру белка Н. Д. вскоре изложил в докладе «Естественный и искусственный катализ белковых тел», прочитанном 19 февраля 1914 г. в Москве на собрании «Общества содействия успехам опытных наук и их практических применений им. Х. С. Леденцова». «Нам

удалось в условиях лабораторного опыта,— говорил в этом докладе Н. Д.,— осуществить полный распад белков при возможно малых количествах кислоты, т. е. искусственно довести дело белкового расщепления до той стадии, до которой оно доходит в пищеварительном тракте человека и животных, где желудочный и кишечный соки обладают соответственно слабой кислотной и слабой щелочной концентрацией» *. Далее Н. Д., подчеркивая сложность белковой проблемы, сказал: «Проследить все звенья, вступающие в связь для образования такого сложного органического вещества, как белок, и количественно учесть их, не пропустив тех, которые входят в состав белка, быть может, в весьма небольших количествах, я думаю представляет не менее трудностей, чем уловить все переходные формы радиоактивного распада от урана до свинца включительно» **.

Таким образом, еще в 1914 г. Н. Д. впервые были изложены принципы каталитического метода расщепления белковых тел.

Однако плодотворно начавшаяся работа Н. Д. в области химии белка была вскоре прервана, так как началась Первая мировая война, переключившая интересы Н. Д. на совершенно другие проблемы.

22 апреля 1915 г. немцы на французском фронте у Ипра впервые в истории войн применили удушающие газы, открыв тем самым химическую войну.

В результате свыше 5000 человек было отравлено, участок фронта оголен и среди французских солдат возникла паника. 31 мая 1915 г. немцы применили удушающие газы на русском фронте под Варшавой, где русские войска также оказались совершенно беззащитными и понесли тяжелые потери, хотя и не оставили своих позиций. Общие потери на всем участке фронта в результате этой атаки составили около 8000 человек. Положение становилось катастрофическим, так как русская армия оказалась совершенно неподготовленной к газовой войне. В этой обстановке полной растерянности началась лихорадочная деятельность самых различных организаций по изобретению и изготовлению всевозможных средств противохимической защиты. Все дело противогазовой обороны было первоначально передано в руки начальника санитарной и эвакуационной части армии принца Ольденбургского. Одним из первых его шагов было воззвание к общественным организациям России с призывом начать массовую пошивку марлевых масок. Однако уже после второй газовой атаки немцев 23—24 июня (по старому стилю) была выявлена полная непригодность марлевых масок в защите от ядовитых газов.

Различные виды влажных масок также не дали значительного положительного эффекта, и лишь одна из них, маска инженера Н. Т. Прокофь-

---

* Н. Д. Зелинский. Естественный и искусственный катализ белковых тел. См. наст. том, стр. 457.

** Н. Д. Зелинский. Там же, стр. 467.

ева, удержалась до конца войны, хотя преимущественно в тыловых частях. Это была лучшая из существовавших в то время влажных масок. Не отвечающим требованиям оказался и сухой противогаз Горного института, поглотительная масса которого состояла из натронной извести. Близкий по типу противогаз «принца Ольденбургского» также оказался совсем неэффективным и должен был быть изъят из употребления. Многочисленные другие сухие и изолирующие устройства, а также средства массовой защиты от газов оказались непригодными для вооружения армии.

Сразу же после первой газовой атаки немцев на русские позиции Н. Д. еще в июне 1915 г. обратился к поискам самого верного и надежного фильтра — этим фильтром оказался древесный уголь. Соприкасаясь по характеру своей деятельности в Центральной лаборатории Министерства финансов с различными приемами очистки винного спирта, где одним из испытанных средств был древесный уголь, Н. Д. пришел к мысли использовать его в качестве универсального химического поглотителя газов. «Н. Д. Зелинский уже в июне 1915 г.,— пишет проф. Н. А. Фигуровский,— пришел к радикальному решению вопроса о противохимической защите — к возможности применения в качестве своеобразного молекулярного фильтра, для отделения примеси ядовитых газов от воздуха, угля, «оживленного» прокаливанием после его употребления для очистки спирта от сивушных масел» *. Ряд предварительных опытов блестяще подтвердил это предположение Н. Д., после чего он совместно с ближайшими сотрудниками, среди которых, прежде всего надо отметить В. С. Садикова, принимается за исследование такого способа «активирования» угля, при котором уголь приобретал бы максимальные поглотительные свойства. В июне 1915 г. Н. Д. впервые доложил о найденном им средстве на заседании противогазовой комиссии при Русском техническом обществе в Петрограде, а 12 августа того же года он выступил с сообщением об угле на экстренном заседании Экспериментальной комиссии Всероссийского союза городов в Москве. При этом Н. Д. подчеркнул, что защитное действие угля является **универсальным** и что уголь имеется в России во вполне достаточном количестве. Первое испытание, произведенное на людях в тот же день, дало положительные результаты, после чего Н. Д. предложил поставить специальные испытания и принять разработанный им противогаз в качестве образца для снабжения им армии. Однако сразу же после этого начались затруднения и многочисленные препятствия. Конкурирующие с Н. Д. изобретатели различных неудовлетворительных систем противогазовой защиты, частично упомянутых выше, чрезвычайно осложняли внедрение противогаза Н. Д. в армию. Особенно много препятствий Н. Д. встретил в лице

---

* Н. А. Фигуровский. Очерк возникновения и развития угольного противогаза Н. Д. Зелинского. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 31.

принца Ольденбургского, в руках которого находилось снабжение армии противогазовыми средствами. В конце ноября 1915 г. инженер Э. Л. Куммант предложил к противогазу Зелинского резиновый шлем своей конструкции, который позже, в соединении с угольным поглотителем, получил наименование противогаза Зелинского — Кумманта. На испытаниях этого противогаза, происходивших 24 ноября в Петрограде, препаратор Н. Д.— С. С. Степанов пробыл свыше получаса в камере, наполненной смесью хлора и фосгена и остался невредимым. Итак, к концу ноября 1915 г. было окончательно и неопровержимо доказано, что активированный по способу Н. Д. Зелинского уголь является лучшим средством защиты от ядовитых газов, и была выработана принципиальная схема противогаза. Но, вопреки этому, принц Ольденбургский остановился на совершенно неудовлетворительном по своему действию противогазе Горного института, который в октябре 1915 г. был признан Экспериментальной комиссией Всероссийского союза городов непригодным для употребления. Преступная медлительность принца Ольденбургского привела к тому, что массовый выпуск противогазов Н. Д. Зелинского был задержан на полгода. Однако 19 марта 1916 г. на журнале Особого совещания по обороне № 57 военный министр сделал следующую резолюцию:

«...8) немедленно приступить к заказу противогазовых масок Зелинского в количестве, достаточном для обеспечения всей, по возможности, армии и принять меры к беззамедлительному предоставлению для этой цели древесного угля» *. Дальнейшие попытки принца Ольденбургского и его окружения препятствовать производству противогаза Н. Д. Зелинского, в конце концов, провалились. К 17 мая 1916 г. фронту было отправлено 121 730 противогазов и с этого времени массовое производство противогазов Н. Д. Зелинского для фронта уже не прекращалось. Особое совещание по обороне постановило изъять все маски, кроме противогаза Н. Д. Зелинского, а к апрелю 1917 г. все боевые части были полностью снабжены этим спасительным средством. Всего в действующую армию с начала производства было отправлено 11 185 750 противогазов Н. Д. Зелинского, что выглядит весьма внушительной цифрой, особенно, если принять во внимание численность русской армии примерно в 6,5 млн. человек (по данным осени 1916 г.). «Отсюда следует,— справедливо отмечает Н. А. Фигуровский,— что противогаз Н. Д. Зелинского был в армии основным образцом, что со второй половины 1916 г. этим противогазом снабжались боевые части фронта, а с весны 1917 г. в боевых частях действующей армии других противогазов не было» **. Характерно, что летние газовые атаки немцев на-

* Н. А. Фигуровский. Очерк возникновения и развития угольного противогаза Н. Д. Зелинского. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 198.
** Там же, стр. 202.

несли русским войскам, оснащенным угольным противогазом, ничтожные потери. Наличие этого противогаза в боевых частях русской армии в течение 1916—1917 гг. спасло здоровье и жизнь миллионам русских воинов.

Имя Зелинского сразу стало достоянием всей России. В потоке писем, идущих к нему из действующей армии, содержались слова благодарности за спасение жизни, что для Н. Д., не получившего никакого официального вознаграждения за свое великое изобретение, было самой большой наградой, какую он когда-либо получал в своей жизни. И уже на исходе своих дней, в ответ на приветствие к 90-летнему юбилею, полученное от одной из воинских частей, Н. Д. писал: «Счастье моей жизни состоит в том, что наука и знание помогли мне создать противогаз, спасший многие тысячи наших воинов».

Возвращаясь к истории противогаза Н. Д. Зелинского, принятого на вооружение во всем мире, следует сказать, что эти исследования дали огромный толчок к научным изысканиям по углю во всем мире. Они дали также серьезный импульс к развитию учения об адсорбции. Еще во время войны 1914—1918 гг. во всех главнейших странах мира были организованы широкие исследования по углю. В настоящее время можно считать установленным, что единственным основанием к этому послужили сведения, полученные тем или иным путем из России, и многие видные ученые мира были принуждены встать на путь, указанный Н. Д. Зелинским. «До сих пор иногда можно было услышать мнение,— пишет профессор Н. А. Фигуровский,— что предложение Н. Д. Зелинского применить уголь в качестве поглотителя ядовитых газов и паров в противогазе возникло в результате случайной, счастливой мысли изобретателя, которая, как часто бывает, недостаточно обоснована автором с научной стороны, но оказывается удачной при практическом использовании. Работа Н. Д. Зелинского и В. С. Садикова совершенно опровергает эту точку зрения. Она дает нам ясную картину не только генезиса предложения Н. Д. Зелинского, но и описывает историю, как теперь говорят, «внедрения» в практику этого предложения и поставленных в связи с ним экспериментальных исследований... Способ активирования угля водяным паром и органическими агентами был впервые разработан и опробован именно Н. Д. Зелинским. При решении этой задачи пришлось преодолеть целый ряд серьезных трудностей, создать ряд новых методов исследования, построить технологическую схему производства и даже создать специальную терминологию. Сам термин «активированный уголь» был впервые предложен Н. Д. Зелинским...

Таким образом огромной заслугой Н. Д. Зелинского перед наукой и родиной является не только само предложение угля как адсорбента, но и научное и практическое обоснование це-

лого комплекса вопросов, связанных с созданием угольного противогаза» *.

В годы первой мировой войны Н. Д. расширил свои исследования в области каталитического крекинга и пиролиза нефтяных погонов и сыграл важную роль в создании отечественного промышленного производства толуола. По способу, использовавшемуся в то время, выход толуола и бензола из нефти и ее продуктов был весьма незначителен: всего 2% толуола и 4% бензола. Однако еще в 1901 г., работая с технологом А. Н. Никифоровым, Н. Д. наметил путь значительного повышения выхода толуола, что приобрело первостепенное значение в связи с задачами оборонной промышленности по производству взрывчатых веществ. По способу, предложенному в 1915 г. Н. Д., из нефти можно было получить не 2—3%, а 12—15% толуола. 8 декабря 1915 г. на заседании Бакинского отделения Русского технического общества Н. Д. прочел доклад, касающийся производства бензола и толуола, который был встречен с огромным вниманием и интересом. На этом докладе, который назывался: «О наиболее рациональном использовании нефти и ее продуктов для выработки толуола и бензола», присутствовало несколько сот бакинских инженеров, химиков, врачей и представителей интеллигенции. «Я знаю одно,— сказал Н. Д.,— что в руках германцев в настоящее время имеется 70 процентов каменноугольной смолы, из которой они добывают толуол, а в руках наших и французов всего 30 процентов. Вопрос о толуоле — вопрос животрепещущий. Нам необходимо во что бы то ни стало увеличить добычу толуола. Я и задался этой целью. Нужно увеличить, нужно добывать его из нефти. Это заставило меня приехать сюда и познакомить вас с моими работами. Необходимо эти работы применить на практике. Мы должны все силы напрячь в одном направлении и работать сейчас для военных целей» **. Н. Д. также сказал: «Между каменноугольной смолой и нефтью существуют общие химические черты: бакинская нефть представляет собой не что иное, как гидрогенизированную каменноугольную смолу. Исходя отсюда, наша задача заключается в отыскании катализатора, наиболее полно отщепляющего водород от нефти. Положение химии: «неосуществимых реакций нет, а если реакция не наступает, то еще не найден катализатор» ***. (При этом само собой разумеется, что речь идет о термодинамически возможных реакциях.) О реакции многочисленной аудитории на доклад Н. Д. можно судить по тому, что ему была устроена в

* Н. А. Фигуровский. Предисловие к кн.: Н. Д. Зелинский и В. С. Садиков. Уголь как средство борьбы с удушающими и ядовитыми газами. М., Изд-во АН СССР, 1941, стр. 4.

** В заметке: «В обществах и собраниях». Доклад проф. Н. Д. Зелинского в Технич. об-ве. «Каспий», 9 декабря 1915 г., № 275, стр. 6—7.

*** Н. Д. Зелинский. Пиролиз нефти на ароматику. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М.. Изд-во АН СССР, 1955, стр. 404.

заключение шумная овация. Это направление работ Н. Д., вызванное необходимостью обеспечения тротилового производства толуолом отечественного происхождения, легло в основу создания отечественной толуольной промышленности. Во время первой мировой войны Н. Д. также участвовал в создании и пуске первых пирогенетических установок на Кавказе.

Исследования Н. Д. по разложению нефтяных углеводородов, относящиеся к петербургскому периоду, знаменательны еще и в следующем отношении: он впервые предложил и применил естественные и синтетические катализаторы для разложения нефти и ее производных, опередив тем самым изобретение Гудри более чем на 20 лет. Н. Д. еще в 1915 г., на основании своих лабораторных и полузаводских опытов, впервые в истории науки о нефти указал на эффективные свойства алюмосиликатных и окисных катализаторов при крекинге углеводородов. Спустя двадцать лет после работ Н. Д. Зелинского по каталитическому крекингу было осознано первостепенное значение этих открытий и началось широкое применение алюмосиликатных катализаторов при переработке нефти. «Различные виды каталитической переработки нефти с участием алюмосиликатных и окисных катализаторов, осуществляемые сотнями заводов мира, являются результатом поистине выдающихся работ Н. Д. Зелинского»,— как справедливо отмечал Ю. Г. Мамедалиев *. И действительно, каталитический крекинг в присутствии алюмосиликатов и другие процессы с применением катализаторов являются вариациями технологического оформления основных идей Н. Д. Зелинского. Важность этих работ, в частности для производства авиационного горючего, трудно переоценить.

Таким образом, за сравнительно короткий петербургский период (1911—1917 гг.) своей деятельности Н. Д. в весьма скромных лабораторных условиях и при острой нехватке сотрудников сумел провести выдающиеся химические исследования. Не говоря уже о создании угольного противогаза, спасшего несчетное число жизней на полях первой мировой войны, Н. Д. заложил основы отечественной оборонной промышленности по производству тринитротолуола и нефтяной химической промышленности с применением каталитического крекинга. Кроме того, новый метод гидролиза белков слабыми кислотами, предложенный и осуществленный Н. Д. совместно с В. С. Садиковым, на многие годы определил дальнейшие исследования в области изучения структуры белковой молекулы.

* * *

Весною 1917 г. после Февральской революции по декрету Временного правительства ученые, покинувшие стены Московского университета в связи с реакционными реформами Кассо, получили право вернуться на свои прежние кафедры.

---

* Ю. Г. Мамедалиев. Академик Николай Дмитриевич Зелинский. Баку, 1951.

Летом 1917 г. Н. Д. вместе с семьей вернулся в Москву на свою старую квартиру в Долгоруковском переулке *. Н. Д. было тогда 56 лет, он был в расцвете духовных и физических сил, своими исследованиями в области органической химии он приобрел всеобщую известность, а созданием угольного противогаза — мировую славу. После Октябрьской революции Н. Д. продолжает свои исследования, работая над новыми проблемами, связанными с нуждами оборонной и химической промышленности Советской России. Он стоял в первом ряду тех русских ученых, которые сразу и безоговорочно приняли завоевания Великого Октября и отдали все свои силы и знания для строительства нового социалистического общества. Невзирая на трудности, в период гражданской войны, работа в лаборатории Н. Д. не прерывалась. Вместе с ним в холодных полуосвещенных лабораториях самоотверженно трудились неизменный его лаборант С. С. Степанов и первые ученики начала второго московского периода его деятельности — Б. А. Казанский и Б. В. Максоров, а затем вскоре и новая группа воспитанников обновленного Московского университета в лице А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, М. И. Ушакова, Г. С. Павлова и многих других.

К 1918 г. относятся важнейшие работы Н. Д. по получению бензина из солярового масла. В результате гражданской войны нефтяные месторождения Кавказа оказались отрезанными от центральной России, поэтому эти работы приобрели особо важное оборонное значение.

Вот что сам Н. Д. писал об этом: «Вопрос о том, возможно ли нефтяные продукты, как например соляровое масло и мазут, превратить в углеводороды с меньшим удельным весом и с более низкой температурой кипения путем той или иной их переработки, был два года тому назад поставлен Главным морским хозяйственным управлением, которое к посильному его разрешению обратилось ко мне в конце сентября 1918 г.» ** При содействии двух сотрудников — А. И. Анненкова и Б. А. Казанского — к началу декабря этого же года Н. Д. были уже получены результаты, давшие полную надежду на возможность выработки бензина очень высокого качества. В марте 1919 г. был успешно проведен опыт получения искусственного бензина из соляровых масел на Кусковском нефтеперегонном заводе под Москвой. Первый опыт в заводском масштабе по производству искусственного бензина разложением солярового масла с катализатором хлористым алюминием был успешно поставлен и проведен в мае того же года на заводе «Фосген». 19 мая 1919 г. Чрезвычайная комиссия по снабжению Красной Армии постановила: «признать делом безотлагательной важности постановку производства бензина по способу, рекомендованному и разработанному проф. Зелинским» ***. В течение осени 1919 г. и зимы

---

* Ныне здесь (ул. Белинского, 2) находится Мемориальный кабинет Н. Д. Зелинского.

** Н. Д. Зелинский. О бензинизации нефтяных продуктов. См. наст. том, стр. 304.

*** Там же, стр. 320.

1920 г. заводская установка для получения бензина была с успехом осуществлена на заводе «Фосген» и дала стране многие сотни пудов искусственного бензина высокого качества, известного в то время под названием «химбензина». «Бензин, полученный нами,— писал Н. Д.,— оказался весьма высокого качества и был вполне пригодным для авиации. «Бензинизация» нефтяных масел, как я назвал процесс разложения их хлористым алюминием, была разработана осенью 1918 г., как я упомянул, у меня в лаборатории, и уже в декабре того же года искусственный наш бензин был испытан с положительным результатом на моторах в Аэродинамической лаборатории проф. Н. Е. Жуковского» *.

Таким образом, вопрос о срочном получении высокосортного бензина из сырья, имевшегося тогда в больших количествах в распоряжении Советской власти, был решен. Из солярового масла и мазута, лежавших мертвым грузом по волжской магистрали от Батраков до Ярославля, был получен высококачественный бензин для авиации, танков и автотранспорта Красной Армии. Если вспомнить, что молодая Советская Республика была отрезана в этот период интервентами от нефти Кавказа, то оборонное значение этих работ Н. Д. достаточно очевидно.

В 1919—1921 гг. в лаборатории Н. Д. были проведены также обширные работы по исследованию сапропелей и волжских сланцев, а также смолы, получаемой при их сухой перегонке. Работы Н. Д. по сланцам велись в контакте с Главным сланцевым комитетом ВСНХ и имели целью наметить пути получения моторного топлива из сланцев. Хорошо известен интерес В. И. Ленина, проявленный в эти годы к этой важной народнохозяйственной проблеме.

Изучение балхашских сапропелитов Н. Д. начал еще в 1913 г. В результате всестороннего исследования фракций, полученных при перегонке этих сапропелитов, было установлено, что в их составе имеются углеводороды всех трех рядов, характерных для природных нефтей: жидкие и твердые парафины, нафтены и ароматические углеводороды. Таким образом, из балхашита была получена искусственная нефть, высшие фракции которой показали слабую оптическую активность, чем доказали свое родство с природной нефтью. Главным продуктом обработки сапропеля оказалась керосиновая фракция. Работа с сапропелем была тесно связана с исследованием Н. Д. вопроса о химической природе нефти. Касаясь сапропелитовой проблемы, Н. Д. писал: «Вопрос о возможном происхождении нефти из сапропелей, принимая во внимание изложенные результаты произведенного исследования, приобретает большой научный интерес. Для положительного ответа на этот вопрос получены уже, как видно из вышеизложенного, некоторые данные.

Сообщаемые мною материалы в достаточной степени, мне кажется,

* Н. Д. Зелинский. Об искусственном получении высокосортного бензина. Доклад на чрезвычайной сессии Академии наук СССР в Москве 21—27 июня 1931 г. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 621.

могут дать основания технике и промышленности принять меры к использованию как тех ценных продуктов, которые встречаются в готовом виде в сапропеле, так и тех, которые могут быть выработаны из него сухой перегонкой» *. Из области практического применения сапропеля, надо отметить, что по заданию Правления сланцевой промышленности Н. Д. в 1923—24 гг. провел успешные опыты по выработке из сапропелевой смолы изоляционной массы для электрических проводников. Уплотнением этой смолы под давлением и температуре в 250° удалось получить продукт, обладающий очень хорошими изоляционными свойствами.

В 1921—1923 гг. Н. Д., увлекшись работами своего коллеги и большого друга В. И. Вернадского по геохимии живого вещества, анализировал мелких насекомых на содержание углерода, водорода и азота. В процессе работы, сжигая пчелу по методу Дюма, Н. Д. впервые открыл возможность металлизирования целых организмов, причем благодаря примененному им способу насекомые металлизировались с сохранением всех морфологических форм. Увлеченный наблюдаемым явлением, Н. Д. с одинаковым успехом металлизировал значительное число насекомых. В этом изящном исследовании еще раз обнаружилась многогранность интересов Н. Д. и правота его суждения о необходимости быть не только химиком, но и естествоиспытателем в самом широком смысле этого слова.

Едва успели отгреметь бои гражданской войны, как Н. Д. всецело поглощают мысли о будущем развитии химии в Советской России. Он высказывается за строительство специального химического института при Московском университете и за создание в Москве Института химии нефти. Касаясь этих вопросов Н. Д. в конце 1921 г. писал:

«Будущая государственная мощь страны зависит от культурного развития наших окраин и монопольной спайки их с Центральной Россией. Москве, по-видимому, вновь суждено стать центром государственной жизни России, и заботы правительства должны быть направлены к тому, чтобы в центре этом особенно процветали все науки, собирая сюда не только многочисленные кадры молодежи, но и привлекая в Москву лучшие научные силы. Пусть она будет не только сердцем, но и мозгом России» **.

С 25 мая по 1 июня 1922 г. в Петрограде проходил III Менделеевский съезд по чистой и прикладной химии, председателем которого был избран Н. Д. Этот съезд имел важнейшее значение для развития отечественной химии. В положении о съезде говорилось, что он ставит «своей задачей способствовать развитию химической промышленности в России путем создания условий для живого общения и обмена мнений между русскими

---

* Н. Д. Зелинский. О балхашском сапропелите. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 617.
** Н. Д. Зелинский. Рукопись от 12.XII 1921 г. (Архив Н. Д. Зелинского.)

химиками, работающими в различных областях чистой и прикладной химии». Среди 200 докладов, сделанных на съезде, несколько важных докладов принадлежало Н. Д. и его ближайшим сотрудникам. На заседании 28 мая Н. Д. сделал 2 доклада: «Синтез диметилиндиго» и «Каталитическое уплотнение ацетилена», причем второй доклад, ввиду важности и актуальности избранной темы, вызвал у участников съезда оживленный обмен мнениями. Н. Д. сделал также доклад на тему: «О химической природе нафтеновых кислот» и совместно с В. С. Садиковым сообщение: «Продукты каталитического расщепления белков». На закрытии съезда Н. Д. выступил с председательской речью, которая прозвучала как программа дальнейшего развития отечественной химической науки. В своем выступлении Н. Д. сказал: «Только высококвалифицированные, получившие высшее химическое образование лица могут сделаться полезными деятелями в предстоящей им работе, второразрядные химики не нужны России» *, подчеркнув тем самым важность и безотлагательность организации высшего химического образования в нашей стране. «... Прогресс химических знаний в нашем отечестве,— отметил также в своей речи Н. Д.,— исключает всякую даже малейшую отсталость нашу от того уровня научных открытий и успехов, которые достигаются культурной работой других наций. Наука есть источник высшего блага для человечества в периоды мирного труда, но — она и самое грозное оружие защиты и нападения во время войны» **. Закрывая съезд, Н. Д. призвал его участников к дальнейшей напряженной работе на благо Родины.

Начиная с 1923 г., число опубликованных исследований советских ученых резко возрастает. Количество годовых выпусков научных журналов быстро начинает приближаться к довоенному, а затем и превосходит его. Это можно проследить и по трудам самого Н. Д. Если в период 1914—1921 гг. он публиковал одну-две работы в год, то в 1922 г. напечатал их уже шесть, а в 1923 г.— семнадцать работ. Эти цифры особенно красноречивы, если учесть, что условия гражданской войны и последующего восстановления народного хозяйства лишали лабораторию Н. Д. подчас самого необходимого для ведения научной работы. 26 декабря 1924 г. в отчете о своих работах Н. Д. писал в Президиум химической предметной комиссии: «К сожалению, научно-исследовательская работа тормозилась отсутствием средств и слабым оборудованием Университетской лаборатории научной аппаратурой, которая не возобновлялась и не пополнялась, за отсутствием кредитов, с 1914 г.» *** Средства, отпускаемые Университетом на

* Сообщения о научно-технических работах в республике, вып. XI. Труды III Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии, Пг., 1923, стр. 194.

** Там же.

*** Н. Д. Зелинский. В Президиум химической предметной комиссии. Сведения для Экономического Управления ВСНХ, 26 декабря 1924 г. Рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского).

содержание лаборатории, в этот период составляли десятую часть того, что отпускалось в распоряжение Н. Д. в довоенное время. Результаты, достигнутые в таких условиях работы, надо поистине признать поразительными. Среди работ этого периода следует также отметить лабораторные исследования Н. Д. по улучшению методов активирования древесного угля, необходимого для противохимической обороны. Н. Д. также нашел применение активированному углю и в чисто теоретических работах. С помощью активированного угля ему удалось осуществить переход ацетилена в бензол, который стал легко осуществимым процессом.

В послереволюционный период в московской лаборатории Н. Д. продолжалась также, начатая еще в Петербурге, напряженная работа по гидролизу белков: гусиного пера, рога, коллагена и некоторых других животных белков и по изучению образующейся при этом сложной смеси продуктов распада. Совместно с В. С. Садиковым Н. Д. показал, что в образующейся смеси веществ наряду с аминокислотами содержатся продукты неполного распада белка — циклические ангидриды этих кислот (дикетопиперазины). Исключая возможность вторичного образования дикетопиперазинов, Н. Д. первый указал на важное значение дикетопиперазинов в построении сложной молекулы белка.

Параллельно с научными исследованиями Н. Д. не оставляет и педагогической работы, которая во второй период его московской деятельности сосредоточилась целиком в Московском университете. С 1917 г. Н. Д. снова принял на себя чтение лекций по органической химии, общее руководство практическими занятиями студентов по аналитической и органической химии и непосредственное руководство дипломными и специальными работами студентов и аспирантов. Эта педагогическая работа отнимала у Н. Д. чрезвычайно много времени и сил, особенно, учитывая постоянные перемены в учебных планах, продолжавшиеся в высшей школе до декрета от 19 сентября 1932 г. Н. Д. со своими сотрудниками и учениками успешно справлялся с этой нагрузкой вплоть до 1930 г., когда последовало разделение кафедр аналитической и органической химии с переводом практических занятий по анализу в особое помещение (бывшая анатомическая кафедра Московского университета). В результате этой необходимой реорганизации кафедра органической химии получила новое дополнительное помещение, где Н. Д. смог еще шире развернуть свои специальные исследования в области органической химии, на которой с этого времени главным образом сосредоточивается его преподавательская и научная деятельность.

Работая постоянно в Москве, Н. Д. находится в курсе достижений зарубежных ученых и осуществляет с этой целью ряд поездок за границу. В 1923 г., будучи в научной командировке, он посетил Германию, Францию и Англию, знакомясь с последними работами, проведенными на западе в сфере теоретической и прикладной химии.

В Англии Н. Д. ознакомился с работой двух полузаводских установок, перерабатывающих соляровые масла и нефть на более ценные бензиновые углеводороды, и привез образцы этого бензина. Во Франции Н. Д. познакомился с новыми методами французских инженеров-химиков по синтезу аммиака из азота воздуха и водорода и посетил построенный для этой цели завод. Подчеркивая важность этой проблемы, Н. Д. отмечал: «Только синтетический аммиак и получаемая из него азотная кислота дали Германии возможность, несмотря на блокаду союзников, выдержать военные действия в течение трех лет» *.

Н. Д. присутствовал в Сорбонне на знаменитом опыте, когда Жорж Клод, соревнуясь с Ф. Габером, впервые применил давление в 1000 *атм* в небольшой стальной камере. Глубокий интерес Н. Д. к высоким давлениям в химии привел его в дальнейшем к созданию в нашей стране первой лаборатории сверхвысоких давлений. Н. Д. также побывал и в Институте Пастера в Париже, где познакомился с работами в области ферментов, токсинов и антитоксинов. Обо всем этом он сообщил в своем докладе: «Впечатления от заграничной командировки», сделанном на заседании технического совета химической промышленности 9 января 1924 г.

Одновременно с научной работой Н. Д. продолжал сотрудничать в добровольных научных обществах страны, в особенности в Русском физико-химическом обществе и Московском обществе испытателей природы. В 1921 г. за свои заслуги перед Московским обществом испытателей природы Н. Д. был избран его почетным членом. В 1924 г. Русское физико-химическое общество присудило Н. Д. за его плодотворную и многолетнюю научную и педагогическую деятельность Большую премию им. А. М. Бутлерова. «Не имев счастья быть непосредственным учеником Бутлерова, считаю себя в химическом образовании моем духовно с ним связанным»,— писал Н. Д. в благодарственном письме по поводу почетной награды **.

Во второй московский период деятельности Н. Д. необычайно быстро развивается его научная школа, чему весьма способствовал все возрастающий интерес к химии и ее промышленному применению в нашей стране. «Как преподаватель и лектор,— пишет С. С. Наметкин,— Н. Д. Зелинский всегда был глубоко оригинальным. Лекции его, простые по форме, но глубокие по содержанию, всегда оставляли у слушателей большой след и впечатление. Враг всяких «цветов красноречия» и показных эффектов, Н. Д. Зелинский излагал предмет лекции понятно и просто, иллюстрируя его наилучшим опытным и обширным препаративным материалом...

При изучении химии вообще и органической химии в частности главное место должны занимать надлежащим образом поставленные практиче-

* Протокол № 216/36 заседания Технического совета химической промышленности ВСНХ 9 января 1924 г. Рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

** В. С. Козлов. Сообщения о научных трудах Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, вып. 2. М., 1951, стр. 16.

ские занятия. Для Н. Д. Зелинского это положение всегда было руководящим принципом постановки преподавания на кафедре аналитической и органической химии Московского университета.

Личное обаяние Н. Д., помимо его преподавательского таланта, также сыграло немалую роль в привлечении к нему учеников и сотрудников. Перечислить всю армию учеников Н. Д. за весь второй московский период его деятельности практически невозможно. Но даже если ограничить этот перечень ближайшими сотрудниками, с которыми Н. Д. сохранил научную связь по окончании ими высшей школы, получится длинный список: Ю. А. Арбузов, А. А. Баландин, Л. С. Бондарь, М. М. Ботвинник, М. В. Гавердовская, Н. И. Гаврилов, Н. Ф. Глушнев, Я. И. Денисенко, Н. В. Елагина, П. Г. Иванов, Б. А. Казанский, К. А. Кочешков, К. П. Лавровский, Р. Я. Левина, Б. В. Максоров, Ю. Г. Мамедалиев, Е. И. Марголис, Г. М. Марукян, Б. М. Михайлов, С. М. Михлина, А. Н. Несмеянов, С. С. Новиков, Г. С. Павлов, А. Ф. Платэ, Е. С. Покровская, С. Е. Райк, А. М. Рубинштейн, Е. М. Ряхина, А. Б. Силаев, Е. М. Тарасова, А. Н. Титова, И. Н. Тиц, М. Б. Турова-Поляк, М. И. Ушаков, Г. М. Фрейман, С. И. Хромов, Н. И. Шуйкин, М. С. Эвентова, Я. Т. Эйдус, Ю. К. Юрьев и многие другие. К ним необходимо присоединить некоторых сотрудников Н. Д. Зелинского из более ранних выпусков, таких как А. И. Анненков, П. П. Борисов, Е. Ф. Деньгин и А. П. Терентьев, а также не являющихся непосредственными учениками Н. Д. Зелинского В. С. Садикова и М. А. Ракузина. Наконец, особо следует отметить лаборанта С. С. Степанова, в течение многих лет (1895—1943 гг.) сотрудничавшего с Н. Д. Зелинским, делившего с ним его петербургское изгнание и вместе с ним возвратившегося в Москву на свою прежнюю должность в химическую лабораторию Московского университета *.

Говоря о постановке научно-преподавательского дела на химических кафедрах Московского университета при Н. Д., С. С. Наметкин особенно подчеркивал благотворное влияние на подготовку молодых химиков, так называемых химических коллоквиумов кафедры органической химии, традиция которых восходит к началу XX в. и в которых Н. Д. любил принимать самое активное участие.

В 1924 г. исполнился 40-летний юбилей научно-педагогической и общественной деятельности Н. Д., который был скромно, но тепло отпразднован в его лаборатории, в кругу учеников, сотрудников и близких к нему товарищей по науке.

Научные исследования Н. Д. в этот период все больше и больше сосре-

---

* С. С. Наметкин. Николай Дмитриевич Зелинский. (Биография и очерк научной деятельности.) В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 14.

доточиваются на проблеме катализа. В 1923 г. во второй московский период своей деятельности Н. Д. возобновил работы с нафтенами и получил чрезвычайно интересные результаты для характеристики химического состава бакинской нефти. В результате этих изысканий появляются первые работы Н. Д. по кинетике дегидрогенизационного катализа, а также теоретические исследования, связанные с этой же проблемой.

В 1925 г. на IV Менделеевском съезде в Москве Н. Д. выступил с докладом: «Контакт и катализ в превращениях углеродистых соединений», где впервые изложил свои теоретические взгляды на природу каталитических процессов. В своем выступлении он сказал: «...Каталитические реакции и контактные явления давно уже усердно изучаются, и собрано много драгоценных данных, но сущность этих явлений все еще продолжает быть не совсем ясной, и нет пока вполне удовлетворяющего нас определения, что, собственно, нужно разуметь под катализом и как он совершается» *. Как известно, первое определение катализа было дано в 1843 г. знаменитым шведским химиком Берцелиусом. Более полувека спустя В. Оствальд лишь повторил определение катализа, данное Берцелиусом. Это определение не допускает какого-либо химически уловимого влияния катализатора на течение реакций и говорит, что химическое действие возникает благодаря простому соприкосновению одних тел с другими. Таким образом, в этом определении катализа не идет речь об изменении молекулярной структуры, вызванной внешними влияниями и имеющем следствием изменение химических свойств. В 1886 г. Д. И. Менделеев в статье «О влиянии прикосновения на ход химических превращений, между прочим, писал: «...И по самому существу дела, явления, совершающиеся на местах прикосновения различных тел, близки к прямым задачам химии, так как химическое взаимодействие совершается только при касании или проникновении, т. е. в условиях, изменяющих движения, свойственные массам уединенных однородных тел...» **. «Приведенные мысли Менделеева,— сказал Н. Д. в своем выступлении,— имеют выдающуюся ценность, и надо их вспомнить на съезде. Он развил, подчеркнул то, что скрыто было в формуле Берцелиуса. Механизм катализа, по его мнению, не требует образования промежуточных продуктов, а зависит от степени напряженности химической системы, которая необходима для химического акта, и приобретается в контакте с другим телом при обыкновенной или повышенной температуре. Изменения динамического характера молекул в процессе катализа не могут, следовательно, подлежать сомнению, и они-то и являются главной причиной нача-

* Н. Д. Зелинский. Контакт и катализ в превращениях углеродистых соединений. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 7.

** Д. И. Менделеев. О влиянии прикосновения на ход химических превращений. ЖРХО, 18, 8, 1886. Цит. по кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 9.

ла и хода каталитических явлений» *. Только в этой преемственности с идеями Менделеева видел Н. Д. верный путь к познанию в то время мало понятной, специфической и почти «мистической» роли катализатора в химических процессах. В конце своего доклада Н. Д. сказал: «Определенные взаимоотношения катализаторов с формой молекул и, следовательно, их динамическим состоянием, изменяющимся под влиянием контакта и температуры, не подлежат сомнению, а потому от развития учения о контактных превращениях нужно ждать расширения понятий о законах химической механики.

Мне думается, что развитие этого учения даст еще много ценного материала для установления основных принципов химической статики и динамики. Этой точки зрения я придерживаюсь во всех работах за последний ряд лет» **.

Как известно, развитие этих взглядов Н. Д. на катализ легло в основу целого каталитического направления в отечественной химии.

В 1926 г. Н. Д. был награжден званием заслуженного деятеля науки и был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР. В июне 1928 г. Н. Д. принимает участие в работе V Менделеевского съезда химиков, проходившего в стенах Казанского университета. В 1929 г. Н. Д. был избран действительным членом Академии наук СССР. В этом же году Н. Д. был командирован Наркомпросом на Международный съезд по прикладной химии в Барселону, проходивший там в октябре 1929 г. и имевший целью совместное изучение и обсуждение всех научных, технических и экономических вопросов, относящихся к промышленной химии. На пути возвращения из Испании Н. Д. посетил Институт Пастера в Париже, где встретился с известным бактериологом и своим бывшим учеником по Одессе, проф. А. М. Безредкой, занимавшим тогда пост вице-директора Пастеровского института. По пути на Родину, проезжая через Германию, Н. Д. остановился в Берлине, где принял участие в заседании Немецкого химического общества, и один из авторов настоящего очерка был свидетелем, с каким большим почетом его принимали.

Основная научно-исследовательская деятельность Н. Д. в этот период заключалась главным образом в продолжении, совместно с учениками и сотрудниками, ранее начатых исследований по катализу. Еще в 1927 г. он пишет совместно с А. А. Баландиным работу: «Кинетика каталитической дегидрогенизации декагидронафталина», положившей начало циклу совместных статей по кинетике катализа и долголетнему, взаимно обогащающему научному сотрудничеству учителя и ученика. Эта работа Н. Д. и А. А. Баландина была одним из важных этапов в цикле исследований, ставивших своей целью собрание обширного количественного эксперименталь-

* Н. Д. Зелинский. Контакт и катализ в превращениях углеродистых соединений. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 9.
** Н. Д. Зелинский. Там же, стр. 15.

ного материала для создания такой теории, которая бы объясняла действия катализаторов. Одним из важных теоретических выводов, к которым пришли авторы, было заключение, что в ряду реакций каталитической дегидрогенизации циклических соединений на металлах энергия активации и температурный коэффициент скорости реакции не зависят от природы примененного катализатора *. Работы Н. Д. по дегидрогенизационному катализу привели его ученика А. А. Баландина к созданию мультиплетной теории катализа. Согласно мультиплетной теории молекула ориентируется относительно поверхности катализатора так, что реагирующие атомы молекулы соприкасаются с несколькими атомами поверхности (мультиплет). При такой адсорбции происходит деформация молекулы — растяжение ее связей, а затем их перераспределение. В свою очередь, теория мультиплетов нашла свое отражение в ряде работ Н. Д., который очень благожелательно относился к этой теории.

В это же время Н. Д. по предложению правления Анилтреста, в сотрудничестве со своим учеником — преподавателем 1 МГУ — П. П. Борисовым, ведет работу по контактному окислению нафталина кислородом воздуха во фталевый ангидрид — полупродукт, необходимый для анилино-красочной промышленности. Положительные результаты этой работы были доложены в 1929 г. Научно-техническому совету Анилтреста. Одновременно по вопросу, возбужденному Научным институтом удобрений, возможно ли в химических реакциях произвести замену серной кислоты фосфорной, Н. Д. проводит исследования по нитрованию ароматических углеводородов фосфорно-азотной смесью. Эти исследования дали положительные результаты: во многих случаях нитрования оказалось возможным произвести эту замену. Этот вопрос имел существенное значение для химической промышленности в связи с растущим в те годы производством фосфорной кислоты из фосфора, выделяемого из фосфоритов и апатитов.

В 1930 г. усилиями Н. Д. и при его личной материальной поддержке была организована на Сапропелевой станции АН СССР (в районе ст. Бологое) химическая лаборатория. Здесь под руководством Н. Д. проводились работы по анализу и биологическому изучению вод близлежащих озер и их планктона. В отличие от наблюдений, производимых на обыкновенных пресноводных или лимнологических станциях, наблюдения на этой станции были направлены на изучение и учет влияния зоо- и фитопланктона и всех живых организмов или их остатков, а также поступающих в водоем минеральных веществ на природу донного илового отложения. Поскольку Н. Д. считал, что образование сапропеля есть процесс в своем существе биохимический, то для полного ответа на проблемы собст-

---

* Н. Д. Зелинский. Кинетика дегидрогенизационного катализа декагидронафталина. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 113

венно сапропеля крайне важно было знать элементарный состав живого вещества как отдельных видов, так и целых биоценозов, живущих в озерах в районе Сапропелевой станции.

В этом же году Н. Д. занимается вопросом промышленного использования глауберовой соли (мирабилита) Карабугаза. Совместно с М. А. Ракузиным им была разработана схема переработки искусственной или природной глауберовой соли на содовые продукты мокрым путем при одновременном использовании кристаллизационной воды. В заключение доклада «Карабугаз и химическая промышленность», прочитанного в Осоавиахиме 25 мая 1928 г. и посвященного этой проблеме, Н. Д. писал: «По-видимому, нет границ в использовании химической природы мертвой материи. «В химии все возможно»,— скажем мы вслед за Адольфом Вюрцем, который когда-то так выразил научный восторг свой по отношению к успехам органической химии. Химии вообще, как научной дисциплине, принадлежит будущее, завоевать которое можно только упорным научно-исследовательским трудом, причем не должно забывать совета Бертолле: «...99 процентов труда и 1 процент философии». Высоко ценя эту важную в творческой деятельности естествоиспытателя мысль, мы ставим превыше всего упорный лабораторный научный труд, как полную поэтической прелести разновидность труда вообще» *.

В 1929 г. Химическое отделение университета при значительном содействии Н. Д. было, наконец, преобразовано в Химический факультет, который перешел на новые учебные планы. Был принят новый порядок прохождения курса студентами, обеспечивающий успешную подготовку кадров новых сотрудников. В этом же году, в связи с образованием Химического факультета, стала очевидной необходимость разделения кафедры органической и аналитической химии, которой с 1904 г., с небольшим перерывом, руководил Н. Д., на две самостоятельные кафедры, при чем кафедрой органической химии остался заведовать Н. Д.

В этот же период разработка теоретических вопросов по дегидрогенизационному катализу привела Н. Д. к применению катализа в исследовании химической природы уральского и сураханского бензинов, причем было выяснено, насколько эти природные продукты богаты теми шестичленными циклическими предельными формами, которые могут быть путем катализа превращены в ароматические углеводороды. Эта работа, доложенная Н. Д. на заседании Отделения математических и естественных наук Академии наук СССР 24 мая 1930 г., обратила на себя внимание Научно-технического комитета Управления военно-воздушных сил и Союзнефти, благодаря чему были выделены дополнительные средства для увеличения объема работ по ароматизации катализом нефтяных углеводородов для выра-

---

* Н. Д. Зелинский. Карабугаз и химическая промышленность. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 314.

ботки из них по методу Н. Д. толуола и бензола. К оборонным работам Н. Д. этого же периода относятся экспериментальные исследования по получению активированного угля из донецкого антрацита, проведенные по заданию Всехимпрома.

Постановлением НИС ВСНХ СССР от 15 июля 1931 г. лаборатория Н. Д. была превращена в Головной институт органической химии и количество сотрудников в ней было удвоено. Главными темами работ этой лаборатории были по-прежнему вопросы химического и механического исследования каталитических процессов в области углеродистых соединений. Сюда относятся работы по дегидрогенизационному катализу природных бензинов различного происхождения. Также велись работы и по исследованию уральского бензина, содержащего значительное количество органически связанной серы, которая отравляет катализаторы. Поскольку с теоретической стороны процесс обессеривания был совершенно не выяснен, Н. Д. поставил ряд опытов, прежде всего по обессериванию бензола и бензина, содержащих в своем составе такое прочное сернистое соединение, как тиофен.

Еще в первые годы Советской власти Н. Д. вместе с акад. И. М. Губкиным занялся вопросом использования битуминозных сланцев, залегающих в огромных количествах в прибрежных зонах Волжского бассейна. Вернувшись снова к этой проблеме в середине 30-х годов, Н. Д. Зелинский писал: «Освободив от врагов наши нефтеносные месторождения, мы получили возможность вновь пользоваться нефтяными продуктами и забыли о сланцах. Только в последние годы, вспомнив о том внимании, с которым В. И. Ленин относился к сланцевой проблеме вообще, вновь встал на очередь интерес к широкому использованию волжских сланцев и для химической промышленности» *. Однако наличие значительных количеств стойких соединений серы в смолах горючих сланцев обесценивало их для применения в освещении, а также для получения на их основе бензинов для двигателей внутреннего сгорания. В связи с этим Н. Д. занялся исследованием вопроса обессеривания смол горючих сланцев и сернистых нефтей для превращения их в более ценные продукты. Н. Д. для решения этого вопроса вновь обращается к своему излюбленному способу воздействия на органическую молекулу — катализу, применяя платиновый катализатор, так верно служивший ему около полувека. В 1932—1933 гг. Н. Д. совместно с И. Н. Тиц удалось осуществить обессеривание катализом нефтяных и сланцевых масел без применения давления и высокой температуры. При помощи платинового катализатора эти погоны были превращены в пригодное для моторов топливо. Найденный Н. Д. комплекс реакций, изменяющих природу нефтяных углеводородов, с одновременным удалением сернистых соединений в присутствии платинового катализатора, позволил *кардинально разрешить проблему превращения низкосортных бензинов в авиационные бензины высших сортов*. Эти исследования Н. Д. проводил долгие годы совместно со

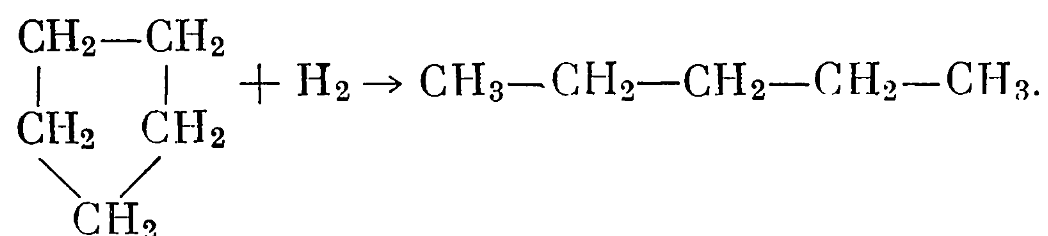
* См. наст. том, стр. 374.

своим учеником, ныне покойным членом-корреспондентом АН СССР, проф. Н. И. Шуйкиным.

«Н. Д. Зелинским и Н. И. Шуйкиным,— пишет Ю. Г. Мамедалиев,— были детально изучены изменения октановых чисел и сортности бензинов, вызываемые упомянутыми выше реакциями на платиновом катализаторе как в лабораторном, так и в промышленном масштабе. Ими была доказана возможность превращения низкосортных бензинов в высокооктановые авиационные бензины высшего качества, состоящие, в основном, из смеси ароматических углеводородов и изоалканов. Работа Н. Д. Зелинского, Н. И. Шуйкина, С. С. Новикова в творческом содружестве с академиком А. А. Микулиным показала, что бензин, получаемый на платиновом катализаторе, по своим моторным свойствам значительно превосходит лучшие серийные бензины и может быть использован для питания мощных форсированных авиационных моторов» *. Эти работы сыграли весьма значительную роль в период Великой Отечественной войны, когда наша военная авиация остро нуждалась в самом высококачественном бензине.

Установленные Н. Д. закономерности преобразования углеводородных молекул, приводящие к значительному повышению октанового числа, были использованы и за рубежом, в частности, в платформингпроцессе, который представляет собой не что иное, как одну из возможных вариаций технологического оформления реакции Н. Д. Зелинского.

В 1933 г. Н. Д. Зелинским совместно с его учениками Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ была открыта очень интересная реакция. Оказалось, что циклопентан C_5H_{10} при пропускании его в атмосфере водорода над платинированным углем при 300° гидрируется с раскрытием цикла и превращается в нормальный пентан:



Это явление расщепления при гидрогенизации пятичленного цикла было в дальнейшем изучено сотрудниками Н. Д., под его руководством, на примере многих представителей циклопентановых углеводородов. Б. А. Казанским и его сотрудниками реакция была изучена с количественной стороны. Работы Б. А. Казанского в этой области входят в цикл работ, удостоенных в 1949 г. Государственной премии. Подчеркивая важность открытия Н. Д. по размыканию пятичленного цикла, Ю. Г. Мамедалиев писал: «Если дегидрогенизация шестичленных цикланов, находящихся в составе бензинов прямой гонки, позволяет в значительной мере улучшить детона-

---

* Ю. Г. Мамедалиев. Академик Николай Дмитриевич Зелинский. Баку, 1951, стр. 64.

ционную стойкость топлив, в первую очередь для форсированного режима мотора, то размыкание пятичленного цикла с образованием изопарафиновых углеводородов приводит к получению бензинов богатых компонентами, улучшающими работу мотора при основном рабочем его режиме» *. С теоретической стороны, описанная выше реакция разрушила давно установившееся представление об особой устойчивости пятичленного цикла и связала прямым переходом разобщенные до того классы углеводородов пентаметиленового и парафинового ряда.

После переезда Академии наук в Москву в конце 1934 г. встал вопрос об организации при ней единого Института органической химии, как крупного научного центра страны, способного работать для нужд бурно растущей промышленности органического синтеза (каучук, пластмассы, красящие вещества, переработка и использование нефтей, производство всевозможных растворителей, фармацевтических препаратов и мн. др.). Организация этого института потребовала привлечения новых сил ученых-специалистов по органической химии, в связи с чем для этой работы были привлечены академики Н. Д. Зелинский и Н. Я. Демьянов с рядом их наиболее талантливых учеников. В Институте органической химии (ныне носящем имя Н. Д. Зелинского) Н. Д. взял на себя общее руководство лабораториями органического катализа, металлоорганических соединений и белковых веществ.

В 1934 г. химическая общественность страны праздновала 50-летие научной и педагогической деятельности Н. Д., в связи с чем Комитет по химизации присудил ему высокую научную награду — премию им. В. И. Ленина, Народный комиссариат просвещения присвоил его имя Лаборатории органической химии Московского государственного университета, наконец, был учрежден Университет физико-химии и энергетики имени академика Н. Д. Зелинского. Университет ставил своей задачей повышение научной и производственно-технической квалификации инженерно-технических и научных работников предприятий и учреждений, научно-исследовательских институтов и т. п. на базе новейших достижений мировой науки и техники. Университет им. Н. Д. Зелинского активно функционировал вплоть до 1949 г. и его роль в подготовке химических кадров в нашей стране была велика. Университет состоял из энергетического и физико-химического факультетов и имел свой печатный орган. В работе университета принимали участие такие выдающиеся ученые, как С. И. Вавилов, А. Ф. Иоффе, Г. М. Кржижановский, Н. С. Курнаков, П. Л. Капица, И. В. Курчатов, Н. Н. Семенов, А. Е. Фаворский, А. Е. Ферсман. Сам Н. Д., наряду с другими крупнейшими учеными, неоднократно выступал с докладами и лекциями перед слушателями этого университета.

---

* Ю. Г. Мамедалиев. Академик Николай Дмитриевич Зелинский. Баку, 1951, стр. 59.

Пять лет спустя после создания университета президент Академии наук СССР академик В. Л. Комаров так охарактеризовал его деятельность: «Основная заслуга университета в том, что он дает возможность инженеру, доценту, профессору,— всем, кто занимается физико-химией, расширять и углублять свои знания, обмениваться опытом, совместно изучать и разрабатывать важнейшие научные и народнохозяйственные проблемы...» *.

С 10 по 13 сентября 1934 г. в Ленинграде проходил Юбилейный Менделеевский съезд в ознаменование 100-летней годовщины со дня рождения Д. И. Менделеева. В день закрытия съезда Н. Д. выступил с докладом на тему: «Д. И. Менделеев и контактные явления», в котором подвел некоторый итог своим многолетним исследованиям в этой важнейшей области химии и наметил пути ее дальнейшего развития. Этот доклад Н. Д. справедливо можно считать развитием его теоретических взглядов на катализ, изложенных им впервые на IV Менделеевском съезде в Москве в 1925 г. За истекшие почти десять лет экспериментальные исследования Н. Д. совместно с его учениками в области катализа подтвердили многие теоретические положения Н. Д. и выдвинули ряд новых вопросов. В заключение теоретической части своего доклада Н. Д. сказал: «Определенные взаимоотношения катализатора с формою молекул и их, следовательно, динамическим состоянием, изменяющимся под влиянием контакта и температуры, не подлежат сомнению, а потому от развития учения о законах контактных превращений нужно ждать разрешения основных принципов химической микромеханики... Многочисленные наблюдения, сделанные за большой промежуток времени по изучению катализа, склоняют меня к тому объяснению каталитических реакций, к которому так давно, просто и так оригинально подошел Менделеев. Я не могу стать на точку зрения образования промежуточных форм в *механизме контактных превращений* не только в таких простых случаях, как контактное образование из гремучей смеси воды, но и в сложных процессах среди углеродистых веществ. Контакт и катализатор обусловливают реакцию не только своим присутствием, но представляют активно действующее начало в процессе: поверхностная энергия контакта глубоко изменяет химическую природу приходящих в соприкосновение с ним тел» **. Усиленное и продолжительное внимание, которое уделял Н. Д. проблеме катализа, было не случайно. Как известно, с начала XX в. катализ получил колоссальное практическое применение и уже к середине 30-х годов он стал основным методом тяжелой химической индустрии, особенно в производстве серной кислоты, аммиака и азотной кислоты. Благодаря катализу смогли вырасти заводы синтетического метанола, искусственного бензина, гидрогенизации нефтяных масел, каталити-

* Акад. В. Л. Комаров. Ценный опыт. «Вечерняя Москва», № 136 (4665), 16 июня 1939 г.

** Н. Д. Зелинский. Д. И. Менделеев и контактные явления. См. наст. том, стр. 239.

ческого крекинга нефти, синтетического каучука, гидрогенизации жиров, контактного получения глицерина и жирных кислот и другие мощные заводы промышленности органической химии в крупнейших индустриальных странах, в том числе и в СССР.

Н. Д. своими работами вписал блестящую страницу в современное учение о катализе. Глубочайший исследователь, совершенно исключительный экспериментатор, чрезвычайно разносторонний в своих научных интересах, он занимает одно из первых мест в ряду мировых ученых, крупнейших авторитетов в этой области. Не подлежит никакому сомнению, что точный и разнообразный экспериментальный материал, собранный Н. Д., является тем научным фундаментом, который всесторонне использует теория катализа при объяснении сложной динамики химического превращения молекул.

Одной из проблем, которой Н. Д. начал заниматься с начала 30-х годов, была проблема синтетического каучука, когда под его руководством была организована лаборатория синтетического каучука. Работы этой лаборатории касались как новых методов синтеза каучукообразующих веществ, так и очистки их от нежелательных примесей, методов полимеризации каучукообразующих веществ и способов переработки побочных продуктов производства каучука. Как известно, в те годы проблема синтетического каучука была решена на основе процесса акад. С. В. Лебедева, при котором исходным материалом являлся спирт, получаемый из пищевого сырья — картофеля. Однако в 1931 г. американские химики провели исследования, позволяющие получать искусственный каучук из непищевого сырья — ацетилена, требующего для своего получения уголь, известь и воду. Но американские химики не опубликовали полностью их способ получения искусственного каучука. Н. Д. совместно со своими учениками и сотрудниками (Н. С. Козловым, А. П. Алехиной, Н. В. Жаворонковым и Р. С. Штером) не только выяснил то, что было скрыто американцами, но и сумел продвинуться дальше в разрешении проблемы синтеза каучука из ацетилена. В лаборатории Н. Д. было выяснено, что можно получать каучук мягкий, не черствеющий в течение многих месяцев, если вести полимеризацию в присутствии других каучукогенов, как например дивинила. Интересные результаты получил Н. Д. разложением каучука под влиянием хлористого алюминия.

Одновременно Н. Д. ставил перед собой задачу изучения теоретической стороны вопроса о полимеризации ацетилена под влиянием солей закиси меди *.

В этом же году Н. Д. совместно с Н. И. Шуйкиным впервые экспериментально доказал существование свободных метиленовых радикалов в

* Н. Д. Зелинский. Природный и искусственный каучук. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 241; Н. Д. Зелинский. Синтез хлоропренового каучука из ацетилена. Там же, стр. 260.

условиях метанного расщепления циклогексана в контакте с никель-глиноземным катализатором при 330—350°. Таким образом, было показано, что свободные радикалы могут возникать при распаде органического вещества под влиянием контакта с высокоактивным катализатором уже при таких сравнительно низких температурах, как 330—350°.

К этому же периоду относятся важные работы Н. Д. по образованию ароматических углеводородов из парафиновых углеводородов путем их циклизации. В циклизирующем действии на парафиновые углеводороды была еще раз обнаружена поразительная универсальность платинового катализатора Н. Д. Зелинского. Было установлено, что предельные углеводороды в сравнительно мягких температурных условиях при контакте с платиной преобразуются в циклогексаны, которые в момент своего образования дегидрируются до ароматики. О существовании этих процессов можно было заключить по данным работы Н. Д. совместно с Н. И. Шуйкиным по ароматизации эмбенского бензина, выполненной в 1934 г.

В 1936 г. каталитическая ароматизация была изучена тремя группами советских исследователей: Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ под руководством Н. Д. Зелинского, В. Л. Молдавским и Г. Д. Камушером, а также В. И. Каржевым, М. Г. Северьяновой и А. Н. Сиовой. Полученные результаты имели большое как теоретическое, так и практическое значение. Реакции ароматизации связали два больших раздела органической химии — химию жирного и ароматического ряда. Анилокрасочная, фармацевтическая и военная промышленности получили новый источник ароматики, промышленность моторного топлива — новый способ повышения антидетонационных свойств бензинов.

Выдающееся открытие Н. Д. по образованию ароматических углеводородов из парафиновых с применением платинового катализатора было широко использовано в мировой технике на установках гидроформинга, DHD и др. для превращения низкооктановых бензинов прямой гонки и бензинов, синтезированных из угля, в высокооктановые ароматизированные топлива.

Этот сложный технологический процесс каталитической переработки нефтяных погонов, позволяющий в присутствии платинового катализатора Н. Д. Зелинского получать высокосортные бензины из низкосортных, ароматические углеводороды из углеводородов других классов и одновременно производить обессеривание нефтяных погонов, был описан в 1949 г. и внедрен в США В. Гензелем и назван платформингом, к сожалению, без ссылки на работы Н. Д. Зелинского. Этот процесс под названием «ГРБ» (глубокое реформирование бензинов) с использованием низкопроцентных платино-глиноземных и платино-алюмосиликатных, а также окисных катализаторов, содержащих палладий и никель, был разработан Н. Д. совместно с Н. И. Шуйкиным и Х. М. Миначевым в Институте органической химии Академии наук СССР за несколько лет до первых американских публикаций.

Характеризуя эти интересы Н. Д., Ю. К. Юрьев и Р. Я. Левина писали: «Научная прозорливость Николая Дмитриевича и данное им экспериментальное и теоретическое обоснование каталитической переработки нефтяных погонов для получения из них продуктов высокой химической ценности почти на полвека опередили зарубежную науку и технику» *.

Как уже было сказано выше, 1934 г. был итогом 50-летней научно-педагогической и общественной деятельности Н. Д. Общее число работ, опубликованных Н. Д., единолично и с сотрудниками, на 1 января 1934 г. составило 420, а число сотрудников Н. Д. по совместным напечатанным работам превышало 100 человек. К этому времени произошли перемены в личной жизни Н. Д. Он женился на Нине Евгеньевне Жуковской, с которой прожил неразлучно всю оставшуюся часть своей жизни и от этого брака он имел двух сыновей — Андрея и Николая.

Наряду с сугубо исследовательской работой, Н. Д. не прерывает и своей научно-общественной деятельности. В 1933 г. он становится одним из организаторов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, членом президиума которого он состоял до конца своей жизни. В 1941 г. Н. Д. был избран в почетные члены этого общества.

В 1935 г. Н. Д., бывший с 1932 г. вице-президентом Московского общества испытателей природы, был единогласно избран на пост президента Общества, который он занимал до конца своей жизни. До него почетное президентское кресло в зале заседаний занимали люди, составившие славу русской науки: знаменитый астроном Ф. А. Бредихин, выдающийся физик Н. А. Умов, крупнейший зоолог М. А. Мензбир. «В деятельности Николая Дмитриевича как президента,— пишет об этом периоде В. А. Варсанофьева,— сочетается характерное для него понимание нового в науке и общественном строе с бережным отношением к сохранению старых традиций передовой русской дореволюционной науки — науки Менделеева, Бутлерова, Сеченова. Николай Дмитриевич считал одной из задач Общества, объединявшего ученых разных специальностей, периодическую организацию общих собраний с докладами на актуальные и широкие темы. Он старался привлекать к этим докладам крупнейших представителей советского естествознания и такие собрания всегда бывали многолюдными и оживленными» **.

В 1935 г. Н. Д. создает в Институте органической химии АН СССР Лабораторию сверхвысоких давлений, положив тем самым начало исследованиям при сверхвысоких давлениях в нашей стране. С течением времени

* Ю. К. Юрьев и Р. Я. Левина. Жизнь и деятельность академика Н. Д. Зелинского. М., Изд-во МОИП, 1963, стр. 91.

** В. А. Варсанофьева. Николай Дмитриевич Зелинский. (К истории русской науки). Бюлл. Моск. об-ва испытат. природы, Отд. геологии, т. XXXVII (I). Изд-во МОИП, 1962, стр. 142.

в лаборатории создалась группа химиков-органиков, специализировавшихся в области химии сверхвысоких давлений. Н. Д. наметил для лаборатории общее направление химических изысканий и принимал непосредственное участие в ряде исследований. «Для химика важно было узнать,— писал Н. Д. в 1935 г.,— что можно искусственно создавать такие условия для газообразных элементов, при которых направление и скорость реакций определяются только температурой и давлением, т. е. термодинамическим состоянием, и не требуется присутствия катализаторов...

Не могу не выразить горячего пожелания, чтобы и в нашем Союзе наладился симбиоз в научной работе химика и механика, столь плодотворный для решения теоретических и особо важных практических проблем» *. Учеником и сотрудником Н. Д. в области сверхвысоких давлений в течение многих лет был Л. В. Верещагин, ныне действ. член АН СССР, директор Института сверхвысоких давлений АН СССР, возникшего на базе лаборатории сверхвысоких давлений, организованной Н. Д. Таким образом осуществилось желание Н. Д.— в настоящее время в этом научном институте ведутся важные исследования по изучению мощного влияния сверхвысоких давлений на разнообразные химические процессы, в частности ведется работа по синтезу искусственных алмазов.

В 1935—1937 гг. внимание Н. Д. сосредоточивается на глубоком и всестороннем изучении каталитических превращений различных углеводородов в стремлении найти эффективные с технической точки зрения способы перехода от одних углеводородов, широко распространенных в природных продуктах, к другим, потребляемым в большом количестве в различных промышленных производствах. Эти работы Н. Д. были непосредственным образом связаны с изучением поверхностных явлений на катализаторах. «Мои лаборатории органической химии,— писал Н. Д.,— работают в 1935 г. над изучением поверхностных явлений на катализаторах. Эта работа необходима для выяснения природы каталитических процессов и, таким образом, непосредственно связана с нашими работами прикладного характера, как, например, по каталитическому обессериванию нефтяных погонов и сланцевых смол...

Не менее важна работа по исследованию возможности получения ароматических углеводородов из бензина и керосина новых нефтяных месторождений. Путем каталитического дегидрирования этих продуктов мы получаем, во-первых, бензин с повышенными антидетонационными свойствами, а во-вторых, сырье для синтеза продуктов, необходимых анилокрасочной промышленности и для обороны» **. Своими блестящими экспериментальными исследованиями, проведенными в этот период, Н. Д. убе-

* Н. Д. Зелинский. Химия ультравысоких давлений. См. наст. том, стр. 566, 567.
** Н. Д. Зелинский. Полностью использовать природные топливные ресурсы. Ж. «Строим», № 9, 1935 г.

дительно показал, что платина и палладий, вопреки утверждению Сабатье и Сандерена, являются превосходными катализаторами гидрогенизации в паровой фазе. Свои теоретические взгляды на катализ, развивающие идеи Д. И. Менделеева, Н. Д. резюмировал в своем обобщающем докладе на сессии Академии наук СССР в декабре 1936 г. «Гидрогенизационный, дегидрогенизационный и необратимый катализ шестичленных кольчатых систем,— сказал Н. Д.,— должен быть рассматриваем главным образом с точки зрения влияния соприкосновения на ход химических превращений... Изменение динамических свойств молекул и их формы в процессе катализа не могут подлежать сомнению и, следовательно, они-то и являются главной причиной возникновения и течения каталитических реакций» *.

Теоретические положения Н. Д. явились руководящими для его школы при проведении обширных экспериментальных исследований. Они позволили сделать ряд важных выводов о направлении поисков новых катализаторов, методов их приготовления и регенерации. Применение избирательно действующих катализаторов позволило Н. Д. осуществить многочисленные реакции взаимных превращений различных классов углеводородов.

Эти открытия в области каталитических превращений углеводородов не только создали новую обширную область органического катализа и оказали громадное влияние на развитие современных теоретических представлений о гетерогенном катализе, но и стали фундаментальной основой новой техники переработки нефти в высокоценные продукты. В качестве примера можно сказать, что толуол может эффективно вырабатываться каталитическим способом в количествах, измеряемых многими десятками тысяч тонн. В настоящее время в производстве бензинов и большого числа различных химических продуктов катализ получил доминирующее значение. Работы Н. Д. в области каталитических превращений углеводородов составляют научную основу современной нефтеперерабатывающей промышленности. Из фундаментальных исследований Н. Д. и его школы развиваются и вырастают многие новые каталитические процессы, эффективные в переработке нефти.

В 1936 г. Н. Д. организовал и возглавил химический сектор Всесоюзного института экспериментальной медицины им. А. М. Горького (ВИЭМ). Здесь в прекрасно оснащенных лабораториях, руководимых академиком В. М. Родионовым и непосредственными учениками Н. Д., профессорами Н. И. Гавриловым, К. А. Кочешковым и М. И. Ушаковым, проводились серьезные научные исследования комплексного характера, в которых химические методы широко применялись для решения кардинальных вопросов медицины и биологии. Именно здесь Н. Д. впервые в нашей стране осуществил в сотрудничестве с М. И. Ушаковым синтез гормонов.

* Н. Д. Зелинский. Контактные явления, изменяющие химическую природу углеводородов. См. наст. том, стр. 245.

В это же время Н. Д. в сотрудничестве со своим учеником, членом-корр. АН СССР, проф. С. С. Наметкиным продолжает заниматься вопросом обессеривания высокосернистых нефтей Союза, непосредственно связанным с одной из важнейших народнохозяйственных проблем — проблемой моторного топлива.

В марте 1936 г. Н. Д. совместно с академиками А. А. Байковым и М. А. Павловым принял участие в конференции по газификации, проходившей в Донецком индустриальном институте в Донбассе. По окончании конференции Н. Д. и А. А. Байков прочли лекции для металлургов и химиков — студентов института. Н. Д. посетил Донбасс впервые. Его поразил масштаб развертывающихся работ по газификации, однако он в то же время обратил внимание и на серьезные недочеты. «Это посещение произвело на меня глубокое впечатление,— сказал Н. Д., выступая перед рабочими и инженерами Донбасса,— дало мне много полезного и несомненно, насколько позволят силы, я и мои товарищи включимся в эту великую и полезную работу, которую вы все делаете в области газификации. Но признавая огромные успехи в области металлургической промышленности, я прямо скажу, что я был огорчен, когда узнал, как недостаточно используются здесь у вас продукты коксований — смола, бензол, толуол,— как плохо добываются ценные углеводороды, которые так нужны для химической промышленности» *. Здесь уместно вспомнить, что Н. Д. был одним из первых ученых-химиков, который принял участие в работе, положившей начало осуществлению великой идеи Менделеева и Рамзая, горячо поддержанной В. И. Лениным,— идеи подземной газификации угля.

В конце декабря 1936 г. Н. Д. принял активное участие в Сессии Академии наук СССР, где выступил с докладом «Контактные явления, изменяющие химическую природу углеводородов». Подводя итоги своей научной деятельности совместно со своими сотрудниками, Н. Д. писал:

«Прошедший год был годом больших достижений в промышленности и в науке нашей страны... Назову некоторые из них. Закончено, например, исследование по ароматизации катализом при невысокой температуре нефтяных углеводородов. Эта работа имеет весьма важное значение для химической промышленности, вырабатывающей ароматику из нефтяных продуктов.

Далее ведутся исследовательские работы и получены уже положительные результаты по превращению циклических углеводородов ряда пентаметилена, содержащихся в природных бензинах, в отвечающие им углеводороды парафинового ряда изостроения. Этот результат получен также катализом при низкой температуре. Практическое значение этого исследования состоит в том, что мы можем в результате него увеличить содержа-

* Акад. Н. Д. Зелинский. Больше химических продуктов. «Социалистический Донбасс», № 74 (1105), 30 марта 1936 г., стр. 3.

ние изопарафиновых углеводородов в легком горючем масле и в сильной степени повысить антидетонационные свойства горючего» *.

Большую научную работу и в этот период Н. Д. совмещает с общественной деятельностью. В начале 1936 г. Заместитель Народного Комиссара по Просвещению Н. К. Крупская обратилась к Н. Д. с просьбой оказать помощь в деле создания в нашей стране научно-популярной химической литературы **. Н. Д. живо откликнулся на этот призыв и в своем ответном письме, адресованном Н. К. Крупской, обещал «просматривать научную сторону популярных брошюр по химии» ***. В ноябре 1936 г. Московский университет, Академия наук СССР и другие научные и культурные организации нашей страны отмечали 225-летний юбилей М. В. Ломоносова. В эти юбилейные дни Н. Д. писал: «225 лет отделяют нас от дня рождения Михаила Васильевича Ломоносова. В дали веков его бессмертный образ не только не теряет своей самобытной яркости, но приобретает еще более чеканное, еще более определенное очертание... Ломоносов был основателем физического направления в изучении химии. Он обогатил химическую науку новыми химическими методами исследования и связал химию с математикой... Этот гениальный ученый еще два века назад говорил, что «без химии пути к познанию истинных причин электричества закрыты», т. е. задумался над процессами, относящимися к современной электрохимии. ...Как и всякий истинно великий ученый, он ценил истинный созидательный труд, считая войну величайшим злом. Он признавал ее законы только тогда, когда она «науки с вольностью от зверства защищает» ****.

Основное направление работ Н. Д. и его школы в последующие годы относилось в значительной степени к сфере разработки механизма гетерогенного катализа. Была проведена каталитическая циклизация ряда парафиновых углеводородов на разных катализаторах. Полученные результаты позволили прийти к заключению, что каталитическая ароматизация парафинов и циклопентанов, а также гидрирование циклопентанов с расщеплением цикла и образованием изопарафиновых углеводородов должны иметь место и в природных смесях этих углеводородов, т. е. в бензинах, в частности в определенных их фракциях. Кроме того, рентгенографическое исследование смешанных катализаторов дегидрогенизации-дегидратации выявило наличие зависимости между размерами зерен компонентов исследуемых катализаторов и их активностью с четко выраженным максимумом этой активности. Результаты этих работ показали, что увеличение диспер-

---

* Н. Д. Зелинский. Что сделано мною и моими сотрудниками. «За коммунистическое просвещение», № 155 (2103), 14 ноября 1936 г.

** Письмо Н. К. Крупской к Н. Д. Зелинскому от 10.I 1936 г. (Архив Н. Д. Зелинского.)

*** Н. К. Крупская. О библиотечном деле. М., Госполитиздат, 1957, стр. 499.

**** Н. Д. Зелинский. Многогранный талант. «За коммунистическое просвещение», № 157 (2105), 18 ноября 1936 г., стр. 3.

сности исследованного катализатора вызывает увеличение его активности только до известного предела размеров зерна, дальнейшее же увеличение дисперсности катализатора приводит к понижению его активности. Эти результаты, кроме теоретического значения, представляли значительный прикладной интерес, так как позволяли подойти к вопросу об оптимальных условиях применения катализаторов *.

К 1938 г. кафедра органической химии, руководимая Н. Д., по размаху научной работы и ее значению выросла до размера научно-исследовательского института, что повлекло за собой необходимость выделения самостоятельных специализированных кафедр и лабораторий: кафедры органического катализа (зав. А. А. Баландин), кафедры специального органического синтеза и анализа (зав. А. Н. Несмеянов), лаборатории химии белка (зав. Н. И. Гаврилов). Основой для каждой из этих кафедр послужили результаты научно-исследовательской работы Н. Д. и созданной им химической школы. Сам Н. Д. взял на себя руководство кафедрой химии нефти, выделенной им из кафедры органической химии. Зав. кафедрой органической химии стал один из ведущих учеников Н. Д.— С. С. Наметкин.

В течение последующего года Н. Д. совместно со своими сотрудниками продолжал линию прежних исследований, занимался изучением контактных процессов, изменяющих химическую природу нефтяного и синтетического бензинов, как средства для повышения их моторных свойств, а также изучением простых и сложных катализаторов для синтеза бензина из окиси углерода и водорода. Эти исследования по искусственному моторному топливу и добавкам к нему относились к числу наиболее важных работ, законченных Институтом органической химии АН СССР в 1939 г.

В мае 1940 г. отмечалось 185-летие Московского университета и 175-летие со дня смерти М. В. Ломоносова. В Колонном зале Дома союзов, на состоявшемся там торжественном заседании, после речи ректора МГУ, проф. А. С. Бутягина выступил Н. Д. Аудитория, состоящая главным образом из студенческой молодежи и гостей, тепло встретила ученого, посвятившего свое слово жизни и деятельности М. В. Ломоносова. В связи с этим небезынтересно вспомнить, что Н. Д. еще в 1936 г. на сессии МГУ, посвященной 225-летию М. В. Ломоносова, выдвинул предложение присвоить Московскому университету имя его великого основателя, что и было осуществлено указом Президиума Верховного Совета СССР в связи с 185-летним юбилеем университета. В связи с этими же юбилейными торжествами и за выдающиеся заслуги в деле развития науки и культуры и подготовки высококвалифицированных специалистов Н. Д. был награжден высшей правительственной наградой — орденом Ленина.

---

* Краткие отчеты об итогах работы основных научно-исследовательских учреждений Академии наук СССР за 1937 г., рукопись. (Архив АН СССР, Разряд IV, опись 12, № 66.)

Накануне Отечественной войны в лабораториях Н. Д. в Институте органической химии АН СССР при непосредственном участии его ближайших учеников успешно выполнялись работы важного оборонного и народнохозяйственного значения в области тяжелого органического синтеза с применением наиболее современных физических и физико-химических методов исследования. Среди важных работ предвоенного периода можно указать: на разработку метода получения бутадиена из нефтяного бутана, являющегося сырьем для синтеза искусственного каучука; на продолжающиеся исследования химических реакций при сверхвысоких давлениях (порядка 5000 –25000 *атм*), открывающих широкие перспективы в области органического синтеза.

Придавая большое значение использованию химиком-исследователем современных физических методов, Н. Д. совместно с Б. А. Казанским и Г. С. Ландсбергом привлек для детального исследования бензинов отечественный метод комбинационного рассеяния света, давший в сочетании с дегидрогенизационным катализом, хроматографической адсорбцией и четкой ректификацией очень ценные научные и практические результаты в количественном анализе углеводородных смесей.

Для научного творчества Н. Д. всегда было характерно, что результаты на первый взгляд отвлеченных теоретических исследований он всегда умел использовать для решения важных народнохозяйственных и оборонных задач нашей Родины.

Неустанно пропагандируя идею содружества науки и практики и своей научной деятельностью показывая яркий пример такого сочетания, Н. Д. прекрасно выразил эту идею в своем обращении по радио к молодежи незадолго перед своим юбилеем в январе 1941 г. *

В марте 1941 г. научная общественность нашей страны отмечала 80-летие Н. Д., которое он встретил в расцвете физических и духовных сил, стоя во главе крупнейшей химической школы нашей страны.

29 марта в зале Дома ученых состоялось торжественное заседание, посвященное юбилею Н. Д. Чествовать Н. Д. собрались виднейшие ученые нашей страны. В президиуме рядом с юбиляром находились академики В. И. Вернадский, В. Л. Комаров, Д. Н. Прянишников, А. Е. Фаворский, Е. А. Чудаков, О. Ю. Шмидт, а также представители научных организаций и вузов страны. В ответ на многочисленные приветствия Н. Д. сказал:

«Трудно отвечать на обращенные к человеку приветствия, когда его, как сегодня меня, захваливают выше всякой меры. Не буду отрицать, что работал я много, но сколько еще остается несделанного, сколько хочется

---

* Н. Д. Зелинский. Обращение по радио к молодежи 16 января 1941 г.; Успехи химии, 10, 261, 1941. См. также: Знание — сила, 1941, № 1.

еще закончить для нашей дорогой, так горячо всеми нами любимой социалистической Родины. ...Из той среды, в которой я вырос и воспитался, я вынес одну основную идею, идею служения на научном поприще интересам родного народа» *.

Вскоре после своего юбилея Н. Д. выступил по радио, где в следующих словах сжато обрисовал практические научные задачи, стоящие перед отечественной органической химией:

«В настоящее время я забочусь о расширении Лаборатории химии нефти в Московском университете и о превращении ее в Институт химии нефти. Одна из важнейших задач этого института — это выработка из углеводородов нефти высших химических продуктов, столь нужных для авиационной и оборонной промышленности. При содействии Наркомата Нефтяной промышленности должно осуществиться это важное дело» **. Эти планы Н. Д. осуществились после Великой Отечественной войны, когда в Москве в 1947 году был создан Институт химии нефти АН СССР, который возглавил выдающийся представитель химической школы Зелинского академик С. С. Наметкин. В 1958 году этот институт был преобразован в Институт нефтехимического синтеза, который с 1963 г. носит имя академика А. В. Топчиева и возглавляется в настоящее время одним из представителей младшего поколения школы Зелинского членом-корр. АН СССР профессором Н. С. Наметкиным.

К 80-летию Н. Д. в издании Академии наук СССР было выпущено два тома «Избранных трудов Н. Д. Зелинского», в которые вошло около 400 оригинальных работ, выполненных им лично и совместно с многочисленными его учениками и сотрудниками, включая исследования и последнего времени. Это издание явилось как бы смотром почти 60-летней творческой научной деятельности Н. Д.

В начале 1941 г. по замыслу Н. Д. и под его непосредственным руководством было отмечено научной сессией 135-летие Московского общества испытателей природы. Н. Д. считал необходимым ознакомление самых широких кругов общественности нашей страны с тем вкладом, который внесло Общество в развитие отечественного естествознания, и с той работой, которая ведется в этом старейшем очаге общественной и научной мысли. Н. Д. непосредственно и горячо взялся за организацию этой сессии, привлек к участию в ней многих крупнейших ученых, получил средства на опубликование юбилейных изданий, в которых было положено начало исторической серии — выпуску историко-биографических очерков

---

* Н. Д. Зелинский. Краткая речь в ответ на приветствия 29 марта 1941 г., рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

** Н. Д. Зелинский. Из выступления по радио в Москве, 1941 г., рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

и монографий, посвященных не только крупным ученым, но и более скромным деятелям Общества, внесшим свой вклад в развитие отечественного естествознания.

Среди вопросов, которыми занимался Н. Д. в предвоенный период, были и биохимические проблемы, интересовавшие его с самого начала научной деятельности. Перед Отечественной войной он совместно с академиком Н. А. Насоновым занимается вопросом о действии биологических стимуляторов на рост морфологических форм в организме аксолотля. Ученым удается установить, что гидролизованные хрящи аксолотля, будучи введены под кожу этого животного, вызывают у него новообразования ножек, что указывает на чисто химическую природу направления образования некоторых гистологических форм. В этой работе принимал непосредственное участие А. Б. Силаев.

* * *

Когда в июне 1941 г. началась Великая Отечественная война, Н. Д. вместе с другими ведущими учеными по решению Совета Народных Комиссаров был эвакуирован в Боровое — Северный Казахстан. В эвакуации Н. Д. пробыл со своей семьей два года, и это время было наиболее трудным периодом в его жизни. Прежде всего сказался отрыв от экспериментальной работы, с которой Н. Д. был тесно связан на протяжении всей своей жизни. Не менее тягостным была и оторванность Н. Д. от своих учеников и сотрудников. Многие из них добровольцами ушли на фронт, другие работали на промышленных объектах в тылу для нужд обороны. Основная группа учеников и сотрудников Н. Д. вместе с Институтом органической химии АН СССР была эвакуирована в Казань, где продолжала вести научно-исследовательскую работу. В условиях сурового континентального климата Северного Казахстана Н. Д. пережил две тяжелые зимы, которые отразились на его здоровье. Немалую роль в восстановлении его сил сыграли врачи Сеченовского института, эвакуированные в Боровое, особенно такие, как крупнейший невропатолог, профессор Б. В. Лихтерман и терапевты А. Г. Сургучев и Н. И. Воробьев. Одновременно с Н. Д. в Боровом находились такие ученые, как В. И. Вернадский, С. С. Наметкин, Ф. И. Щербатской, А. Н. Крылов, Б. М. Ляпунов, А. С. Орлов, С. Н. Бернштейн, А. А. Рихтер, М. А. Ильинский, П. П. Маслов, А. Ф. Гамалея и др. Некоторые из этих ученых так и окончили свои дни в Боровом. Среди них были Ф. И. Щербатской, М. А. Ильинский и Б. М. Ляпунов, а также жена В. И. Вернадского — Н. Е. Вернадская.

Несмотря на сложные условия жизни в эвакуации, Н. Д. тем не менее не прерывал своей научной работы. Он находился в постоянной перепис-

ке со своими учениками и сотрудниками, некоторые из которых приезжали к нему в Боровое для научных консультаций. В письме на фронт, адресованном одному из своих близких сотрудников Н. А. Фигуровскому, Н. Д. писал: «Передайте дорогим красноармейцам мой сердечный привет и радость, что помнят обо мне» *.

Проблема, над которой Н. Д. усиленно продолжал работать в годы войны, это получение высококачественного моторного топлива, в первую очередь для нужд советской авиации. И надо сказать, что благодаря работам Н. Д. и его школы задача получения такого первоклассного горючего для авиации была с успехом решена и проведена в жизнь в период 1941—1945 гг. В апреле 1942 г., когда Н. Д. находился в Боровом, за выдающиеся научные работы по органической химии ему была присуждена Государственная премия первой степени.

Поддерживая контакт со своими учениками и сотрудниками по Институту органической химии в Казани, Н. Д. особое внимание в период эвакуации уделил теоретическим изысканиям по «проблеме толуола». Надо было на основании теоретических соображений и подсчетов выяснить, в каких новых, еще неиспытанных условиях, возможно было бы осуществить синтез толуола взаимодействием бензола с метаном. Оборонное значение этих исследований Н. Д. трудно переоценить.

В течение весны и лета 1943 г. химические институты Академии наук СССР возвратились из Казани в Москву, уже свободную от бомбардировок врага, который все дальше и дальше откатывался на запад под победоносными ударами нашей армии.

В сентябре 1943 г. Н. Д. с семьей возвратился из Борового в Москву. Вспоминая годы войны и эвакуации, Н. Д. позднее писал: «И особенно остро, до боли в сердце почувствовал я, насколько дорога Москва, когда над ней нависла опасность вторжения гитлеровских полчищ. Я покинул столицу в тот трагический момент по настоянию правительства и уехал в эвакуацию вопреки желанию. С радостью, которую трудно выразить словами, я вернулся в 1943 г. в Москву, в лаборатории, которые застал нетронутыми, вернулся к своим ученикам и помощникам, ощущая сильный прилив творческих сил и страстную жажду творить во имя полного и быстрого разгрома врага. Я горжусь тем, что принимал участие в борьбе против немецких захватчиков и в прошлую войну, когда изобрел противогаз, спасший жизнь десяткам тысяч русских воинов».

В Москве Н. Д. сразу же возобновил работу в качестве заведующего кафедрой химии нефти МГУ, председателя Московского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева и президента Мос-

---

* Из письма Н. Д. к Н. А. Фигуровскому от 21.VII 1942 г. (Архив Н. Д. Зелинского.)

ковского общества испытателей природы. Кроме того, Н. Д. осуществлял руководство работами лабораторий кинетики контактных органических реакций, каталитического синтеза и сверхвысоких давлений.

С возвращением Н. Д. еще более активизировалась научно-исследовательская деятельность Университета им. акад. Н. Д. Зелинского, который в течение только одного 1943 г. провел ряд неотложных работ по заданию оборонных организаций и промышленности. Только в аналитической секции лаборатории университета было выполнено более 800 анализов и испытаний по заданиям заводов. Одновременно при университете прошли подготовку к защите диссертации около 50 диссертантов.

В это же время перед учеными нашей страны встала во весь свой рост задача восстановления хозяйства, разрушенного врагом. По этому поводу Н. Д. писал: «На ученых нашей страны лежит великая задача и ответственность помочь всеми силами восстановлению и реконструкции разрушенного народного хозяйства. Русская наука и техника так далеко шагнули вперед, что они теперь в состоянии показать образцы своего творчества, которые не только не уступают, а часто превосходят достижения зарубежных стран» *.

Весна 1945 г. принесла долгожданную победу над фашистской Германией. Отечественная наука снова могла вернуться на мирные рельсы своего развития и целиком отдаться делу восстановления народного хозяйства страны. Это время совпало и с 220-летием Академии наук, которое широко отмечалось всей страной.

10 июня 1945 г. за выдающиеся заслуги в области органической химии, в частности за исследование контактно-каталитических процессов и крупнейшие заслуги в области подготовки высококвалифицированных кадров химиков Н. Д. было присвоено звание Героя Социалистического Труда. На приеме в Кремле в честь участников юбилейной сессии Академии наук СССР 1 июля 1945 г. Н. Д. сказал: «Среди победоносных знамен, которые несла наша славная армия и наш советский флот, среди них незримо реяли знамена того строительства, во главе которого стоит наше дорогое государство. Это то строительство, которое несет не только в нашу страну, но и в мир правду, справедливость и любовь» **.

17 июня 1945 г. в Большом театре в торжественной обстановке, в присутствии зарубежных ученых, открылась Юбилейная сессия Академии наук СССР, посвященная 220-летию Российской Академии наук. На ве-

---

* Н. Д. Зелинский. Высказывания 1943—1944 гг., рукопись. (Архив Н. Д. Зелинского.)

** Н. Д. Зелинский. Из выступления на приеме в Кремле в честь участников юбилейной сессии АН СССР, «Известия», № 153(8703), 1.VII 1945 г.

чернем заседании в Колонном зале Дома Союзов Н. Д. выступил с докладом: «Роль Академии наук в историческом развитии органической химии», где особо осветил научный подвиг А. М. Бутлерова и развитие его идей у русских химиков. «Заканчивая свою речь,— говорил Н. Д.,— не могу не сказать: Зинин, Бутлеров, Менделеев — вот три имени, память о которых навсегда сохранится в сердцах тех, кому дороги успехи и величие науки в Советском Союзе...

...Наша молодежь, на которую мы уповаем, вдохновляется не только великими примерами замечательных ученых, чьи имена сверкают во времени, не угасая, но также и героической нашей эпохой и всей многогранной жизнью нашей великой страны» *. Доклад Н. Д. был очень тепло встречен всеми присутствующими.

18 июня в большой аудитории Политехнического музея открылось юбилейное заседание Отделения химических наук АН СССР, на котором присутствовало около 1200 деятелей химической науки и техники СССР и зарубежных стран — США, Англии, Франции, Швеции, Польши, Югославии. Юбилейное заседание открыл Н. Д., после чего он обратился с приветствием к гостям сессии — виднейшим зарубежным ученым: Лэнгмюру, Мак-Бену, Мак-Инесу (США), Робинсону, Донану, Хиншельвуду, Адаму (Англия), Одюберу (Франция), Савичу (Болгария) и др. В своем приветственном слове Н. Д. подчеркнул, что русская химия, сохраняя свою самобытность и высокий научный уровень, всегда поддерживала связь с зарубежной наукой.

В 1946 году, когда Московское общество испытателей природы отмечало 140-летие своего существования, Н. Д. в возрасте 85 лет сделал в его стенах свой последний доклад, посвященный биоактиваторам, ярко показавший негаснувшее в нем научное горение и ясность мысли **.

Одновременно продолжается напряженная научная деятельность Н. Д. и его школы на разных фронтах химической науки нашей страны. Интересно отметить, что сразу же после войны Н. Д. вернулся к такой теме, как исследования в области спироцикланов, которые были начаты в лаборатории Н. Д. еще в 1909 г., попыткой синтеза простейшего спироциклана (так называемого «углеводорода Густавсона»). В 1929 г. Н. Д. совместно с Н. И. Шуйкиным впервые получил спиродекан. В 1945 г. Н. Д. совмест-

---

* Н. Д. Зелинский. Роль Академии наук в историческом развитии органической химии. В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 503.

** В. А. Варсанофьева. Николай Дмитриевич Зелинский. (К истории русской науки). Бюллетень Моск. Об-ва испытателей природы, Отдел геологии, т. XXXVII (I). Изд-во МОИП, 1962, стр. 143.

но с Н. В. Елагиной был впервые синтезирован спиро-(4,4)-нонан с использованием спиродекана в качестве исходного вещества. Исследования Н. Д. в ряду спиранов — их синтез, изучение их химических и физических свойств и их контактных превращений — внесло много нового в эту до последнего времени мало исследованную область.

В январе 1946 г., накануне своего 85-летия, выступая в Московском университете на выдвижении кандидатов в депутаты Верховного Совета СССР, Н. Д. сказал: «Теперь самое трудное уже позади. Наша страна победоносно завершила Великую Отечественную войну, она избавила нас от угрозы немецкого нашествия на западе и японского нашествия на востоке. Я счастлив, что был свидетелем этой исторической эпохи» *.

6 февраля 1946 г. за выдающиеся заслуги в области органической химии и в связи с 85-летием со дня рождения Н. Д. был награжден третьим орденом Ленина. 30 марта 1946 г. научная общественность Москвы отмечала 85-летие Н. Д. В Московском Доме ученых на торжественное заседание собрались представители научной общественности столицы. Открывая торжественное собрание, ученик Н. Д. академик А. Н. Несмеянов назвал жизнь и деятельность Н. Д. «великим научным подвигом».

В этом же году Н. Д. совместно с проф. Н. И. Шуйкиным и канд. хим. наук С. С. Новиковым был удостоен Государственной премии второй степени, за разработну нового метода получения ароматических углеводородов.

Одной из тем, к которой Н. Д. вернулся в послевоенные годы, была проблема белка. С первых дней своей научной деятельности Н. Д. проявлял большой интерес к биохимии и химии аминокислот и белков. Не безынтересен тот факт, что самая первая еще студенческая работа Н. Д. (1884 г.), посвященная изучению взаимодействия метиламина с β-метилглицидной кислотой, имела общебиологическое значение и явилась продолжением работ его учителя — проф. П. Г. Меликова. В те же годы Н. Д. и Н. И. Гавриловым была выдвинута новая теория строения микромолекулы белка, объединяющая полипептидную и дикетопиперазиновую теорию его строения. Н. Д. Зелинским совместно с Н. И. Гавриловым и другими сотрудниками был не только осуществлен синтез амидинов, но и доказана ферментируемость их ферментными системами пепсина и кишечного сока, что показывает естественность подобных структур в молекуле белка. Работы Н. Д. и Н. И. Гаврилова в этой области были удостоены в 1948 г. Государственной премии.

Исследования в области химии белка развивались и в других направлениях учениками Н. Д.: М. М. Ботвинник, Е. Д. Каверзневой, Д. А. Морозовой К. Т. Порошиным, М. А. Прокофьевым и А. Б. Силаевым.

---

* Речь Героя Социалистического Труда академика Н. Д. Зелинского. «Московский университет», № 2(740), 6 января 1946 г.

Подводя итог исследованиям Н. Д. в области химии белка, надо сказать, что как в свое время Э. Фишер перевернул страницу науки о белке своими оригинальными работами и идеями, так и Н. Д. радикально изменил господствующие представления о структуре белка и дал мощный импульс к дальнейшему развитию учения о строении белковой молекулы.

В мае 1948 г. Н. Д. перенес тяжелое воспаление легких, однако могучий организм и на этот раз сумел превозмочь болезнь и спустя некоторое время Н. Д. смог снова вернуться к работе. В начале 1949 г. Н. Д. писал: «В наступающем 1949 году я хотел бы по мере имеющихся у меня сил продолжать работу над некоторыми проблемами, решению которых я уже посвятил много лет жизни. Одной из них является проблема наилучшего рационального использования неисчерпаемых ресурсов советской нефти. Кроме того, в предстоящем году я предполагаю продолжить исследования влияния сверхвысоких давлений на химические процессы. Этому фактору я придаю первостепенное значение и уверен, что высокие давления сыграют в органической химии выдающуюся роль» *.

В течение 1949 г. Н. Д. совместно со своими учениками и сотрудниками продолжал исследования в различных областях органической химии. Так, например, в лаборатории МГУ совместно с Н. В. Елагиной им был получен ряд сложных пинаконов для синтеза бициклических углеводородов, в сотрудничестве с Л. С. Бондарь был осуществлен синтез октаметилгексана, совместно с Я. Т. Эйдусом велись исследования по получению углеводородов на базе окиси углерода и водорода **.

Н. Д. не прерывал и своей общественной деятельности; в 1949 г. он принимал участие в конференции сторонников мира, проходившей в Москве. В статье «Защита мира — дело чести ученого», опубликованной в 1950 г., Н. Д. писал: «Я хочу присоединить свой голос к сотням миллионов голосов честных людей нашей планеты, понявших, что просто желать мира мало, что необходимо деятельно и страстно бороться за мир и спокойствие на земле» ***.

В 1950 г. Н. Д. совместно с Р. Я. Левиной и Ю. К. Юрьевым установил, что не только хлористый алюминий, но и безводное хлорное железо вызывает изомеризацию циклопентановых углеводородов с расширением их цикла. В этом же году Н. Д. описал новый синтез 1,1-диметилциклогек-

---

* Акад. Н. Д. Зелинский. Счастье советского ученого. «Литературная газета», № 1(2488), 1 января 1949 г.

** Научный отчет академиков и членов-корреспондентов АН СССР по Отделению химических наук за 1949 г. Архив АН СССР, фонд 403, опись 1—41—52, № 122, стр. 21.

*** Н. Д. Зелинский. Защита мира — дело чести ученого. «Известия», 14 июня 1950 г.

сана, всегда интересовавшего его своим отношением к дегидрогенизационному катализу.

Накануне своего девяностолетия Н. Д. перенес тяжелую утрату. В 1950 г, скончался один из его выдающихся и любимых учеников академик С. С. Наметкин, чьи исследования в области химии нефти получили мировое признание. С. С. Наметкин был близким другом Н. Д., и их плодотворное сотрудничество продолжалось в течение полувека.

6 февраля 1951 г. научная общественность нашей страны отмечала 90-летие со дня рождения Н. Д. В Московском Доме ученых состоялось торжественное объединенное заседание Академии наук СССР, Министерства высшего образования СССР, Московского Государственного университета им. М. В. Ломоносова, Московского общества испытателей природы и Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева. В торжественном заседании приняли участие около полутора тысяч ученых и деятелей искусства, научные институты и учреждения, высшие учебные заведения и средние школы, общественные организации, представители Советской Армии и отдельные граждане, среди которых были и те, кому противогаз Зелинского сохранил жизнь еще в первую мировую войну. В своем приветствии к юбилею Н. Д. один из участников этих событий, бывший солдат 318-го Черноярского полка в войну 1914—1918 гг., М. П. Шишкин писал: «Дорогой Николай Дмитриевич, я к вам обращаюсь с приветствием, как к дорогому человеку, спасшему миллионы человеческих жизней в годы первой мировой войны и показавшему дальнейший путь к усовершенствованию дела противохимической защиты в Советской Армии» *. На имя Н. Д. было получено свыше 600 приветствий, и его чествование явилось свидетельством уважения и благодарности народа выдающемуся ученому, посвятившему всю свою творческую жизнь служению Родине. За выдающиеся заслуги в области науки, в связи с 90-летием со дня рождения и 65-летием научно-педагогической деятельности Указом Президиума Верховного Совета СССР Н. Д. был награжден четвертым орденом Ленина. Торжественное заседание началось с приветствия юбиляру. Среди выступавших был и академик В. М. Родионов, который обратился к Н. Д. со следующими словами: «От имени химической общественности мне хочется Вам сказать, что мы все испытываем одно чувство радости, что Вы живете среди нас. Когда в самые тяжелые минуты жизни вспоминаешь о Вас, эти тяжелые минуты переносятся гораздо легче. Вы человек, который никогда не гонялся за славой, слава приходила к Вам сама. Вы никогда не боялись начать работу в неизведанной области, Вы и сейчас это делаете. Вы

---

* В кн.: Академик Николай Дмитриевич Зелинский. 90-летие со дня рождения. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 42.

многие десятки лет идете путем, который Вы себе наметили, обладая громадной научной репутацией, Вы предпочитаете учить не словами, а делами» *.

В своем ответном слове после приветствий Н. Д. сказал: «Дорогие товарищи, вы понимаете, насколько я взволнован и как я переживаю эти минуты и часы, которые провожу вместе с вами... Позвольте мне сказать, в чем моя радость и в чем счастье моих больших уже лет. Я не рассчитываю, что долго еще буду вместе с вами, но хотел бы прожить еще немножко, чтобы вместе с вами потрудиться и порадоваться тому великому историческому прогрессу, который совершается в нашем государстве» **.

7 и 8 февраля 1951 г. состоялась объединенная Юбилейная научная сессия, которая проходила в Отделении химических наук АН СССР и в Московском государственном университете. Эта сессия в трех заседаниях заслушала доклады о жизни и научно-педагогической и общественной деятельности Н. Д. Юбилейные заседания в связи с 90-летием Н. Д. прошли и в ряде других научных институтов и вузов столицы. В эти юбилейные дни на экраны страны был выпущен короткометражный документальный фильм «Академик Зелинский».

Интересы Н. Д. последних лет жизни по-прежнему отличаются многогранностью. Так, например, в 1951 г. в Издательстве Московского общества испытателей природы вышла книга «Высшие жирные кислоты и их отношение к туберкулезным бациллам», написанная Н. Д. совместно с его многолетней сотрудницей и ученицей Л. С. Бондарь. Дальнейшими работами в области высших жирных кислот Л. С. Бондарь получила результаты, имеющие большое народнохозяйственное значение, как например, известный лекарственный препарат «цигерол».

Осенью 1952 г. здоровье Н. Д. ухудшилось, как следствие не доведенной до конца операции, перенесенной им в 1948 г. В ноябре Н. Д. переехал с дачи в Москву и уже не мог, как прежде, легко справляться с болезнью. 31 июля 1953 г. Николая Дмитриевича не стало.

После траурного митинга в Президиуме АН СССР, на Новодевичье кладбище в г. Москве Н. Д. провожали многие сотни людей, среди которых было немало его непосредственных учеников и сотрудников.

8 февраля 1954 г. в Актовом зале Московского университета состоялось траурное заседание, посвященное памяти Н. Д. На этом заседании академик С. И. Вольфкович прочел страницы, написанные специально по этому поводу большим другом Н. Д. — академиком В. М. Родионовым, скоропостижно скончавшимся накануне, где В. М. Родионов писал:

---

* В кн.: Академик Николай Дмитриевич Зелинский. 90-летие со дня рождения. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 37.

** Там же, стр. 44.

«Николай Дмитриевич Зелинский является одним из наиболее выдающихся химиков современности. Но не только это отличает его от других ученых. Он принадлежал к категории людей, к сожалению, сейчас встречающихся редко, а именно, к ученым-энциклопедистам, в самом лучшем и широком смысле этого слова.

По широте своего кругозора Н. Д. Зелинский больше всего напоминал одного из великих энциклопедистов — Гёте. Подобно ему, он откликался на все жгучие и новые вопросы всех областей естествознания... Его страстная, неутомимая работа над противогазом, спасшим во время первой мировой войны много тысяч человеческих жизней, известна всему человечеству...

Все узкое, личное никогда не захватывало его натуры, не вызывало тяжких сомнений, мучительного самоанализа. В этом подчинении делу, переживающему человека, в ясном и простом отношении к личной жизни сказывалась вся духовная мощь Николая Дмитриевича, и здесь крылась главная причина его большого нравственного влияния на всех лиц, когда-либо приходивших с ним в общение. В их сердцах светит образ Николая Дмитриевича так же неизгладимо, как неизгладимы в науке следы его замечательных трудов, которыми всегда будет с полным правом гордиться наша Родина» *.

Николай Дмитриевич Зелинский принадлежал в ученым такого масштаба, подлинное значение которых выявляет лишь время. В связи с этим уместно вспомнить, что сам Н. Д., как некогда и Бутлеров, любил повторять известные слова Бэкона о том, что «истина есть дочь времени, а не авторитета». Эти слова имеют прямое отношение к самому Н. Д. Более полувека прошло со времени его первых фундаментальных открытий в области синтеза углеводородов, органического катализа, каталитического крекинга, гидролиза белков, противохимической защиты и явлений адсорбции, которые выдержали испытание временем и в послереволюционные годы вошли в золотой фонд отечественной и мировой химии.

Обширная научная школа Зелинского продолжает развивать те направления в органической химии, основоположником которых был Николай Дмитриевич. В исторической преемственности великих русских химиков в ряду имен Зинина, Бутлерова и Менделеева по праву стоит имя Николая Дмитриевича Зелинского.

---

* В. М. Родионов. Н. Д. Зелинский — великий гуманист. Труды Института истории естествознания и техники, т. 6. 1955, стр. 5.

БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО *

Составил член-корреспондент АН СССР Н. И. Шуйкин

1884

О продукте присоединения метиламина к β-метилглицидной кислоте.— ЖРХО, 1884, **16**, 687—688.

1887

О получении предельных одноосновных бромокислот.— ЖРХО, 1887, **19**, 585—587.

О бензилиденацетоксиме и действии на него водоотнимающих средств. (Über Benzylidenacetoxim und die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf dasselbe.— Ber., 1887, **20**, 922—924).

Об этиловом эфире хлорангидрида фталевой кислоты и его взаимодействии с натриймалоновым эфиром. (Über Phthalsäurechloridäthylester und seine Umsetzung mit Natriummalonsäureester.— Ber., 1887, **20**, 1010—1013).

К изучению группы тиофена. (Zur Kenntnis der Thiophengruppe.— Ber., 1887, **20**, 2017—2025).

Об удобном способе получения эфира α-бромпропионовой кислоты. (Über eine bequeme Darstellungsweise von α-Brompropionsäureester.— Ber., 1887, **20**, 2026).

1888

О продуктах реакции цианистого калия на α-бромпропионовый эфир: получение двух изомерных симметричных диметилянтарных кислот.— ЖРХО, 1888, **20**, 659—672.

О β,β-тиоксене и тетраметилтиофене. (Über β,β-Thioxen und Tetramethylthiophen.— Ber., 1888, **21**, 1835—1839).

Об эфирах глицидной кислоты. (Über Glycidsäureester.— Ber., 1888, **21**, 2052—2055). [Совместно с П. Г. Меликовым].

О продуктах реакции цианистого калия на α-бромпропионовый эфир (простой и удобный способ получения двух симметричных диметилянтарных кислот). (Über die Produkte der Einwirkung von Cyankalium auf α-Brompropionsäureester. Einfache und bequeme Darsteilungsweise der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.— Ber., 1888, **21**, 3160—3172).

О реакции между цианистым калием и α-бром- или α-хлорзамещенными эфирами жирных кислот. (Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Cyankalium und α-bromresp. chlorsubstituierten Fettsäureestern.— Ber., 1888, **21**, 3398—3401). [Совместно с А. Бычихиным].

1889

О плотности пара изоциануровового этилового эфира при различных температурах.— ЖРХО, 1889, **21**, 66—73. [Совместно с С. Крапивиным].

О продуктах реакции цианистого калия на α-галоидозамещенные эфиры жирных кислот.— ЖРХО, 1889, **21**, 157—175. [Совместно с А. Бычихиным].

---

* Приводится список трудов Н. Д. Зелинского, опубликованных до 1 января 1953 г.

О симметричных диэтил- и этилметилянтарных кислотах.— ЖРХО, 1889, 21, 376—389. [Совместно с А. Бычихиным].

О двух изомерных симметричных диметилглутаровых кислотах.— ЖРХО, 1889, 21, 389—393.

О метиленмалоновом эфире и двумерном его полимере.— ЖРХО, 1889, 21, 489—499.

К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду. Представлено на физико-математический факультет Новороссийского университета для получения степени магистра химии.— Зап. Новоросс. об-ва естествоиспыт., Одесса, 1889, 14, вып. 1, 85—176.

К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду. Одесса, тип. Шульце, 1889, стр. 1—92.

К вопросу об изомерии симметричных диметилянтарных кислот. (Zur Kenntnis der Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.— Ber., 1889, 2, 646—654). [Совместно с С. Крапивиным].

О двух изомерных симметричных диметилглутаровых кислотах. (Über zwei isomere symmetrische Dimethylglutarsäuren.— Ber., 1889, 22, 2823—2827).

О симметрическом дифенилтриметиленцианиде и симметрической дифенилглутаровой кислоте. (Über symmetrisches Diphenyltrimethylencyanid und symmetrische Diphenylglutarsäure.— Ber., 1889, 22, 3289—3293). [Совместно с М. Фельдманом].

Об этиловом эфире метиленмалеиновой кислоты и его двумерном полимере (Über Methylenmalonsäuroäthyläther und sein bimeres Polymer.— Ber., 1889, 22, 3291—3302).

1890

О субероне.— ЖРХО, 1890, 22, 78. (Протоколы заседаний секции химии VIII съезда русских естествоиспытателей и врачей).

К вопросу об изомерии симметрических диметилянтарных кислот.— ЖРХО, 1890, 22, 154—165. [Совместно с С. Крапивиным].

О симметрическом цианистом дифенилтриметилене и о симметрической дифенилглутаровой кислоте.— ЖРХО, 1890, 22, 165—169. [Совместно с М. Фельдманом].

О продукте присоединения элементов синильной кислоты к цианопропионовому эфиру.— ЖРХО, 1890, 22, 169—171. [Совместно с А. Бычихиным].

Заметка на статью С. М. Танатара «К продуктам реакции иодистого метилена на малоновый эфир».— ЖРХО, 1890, 22, 478—479.

1891

О взаимном отношении изомерии диметилглутаровых и триметилянтарных кислот.— ЖРХО, 1891, 23, 126—147. [Совместно с А. Безредкой].

Стереоизомерные диметиладипиновые и диметилпимелиновые кислоты.— ЖРХО, 1891, 23, 565—575.

К вопросу о стереоизомерии триметилянтарных кислот.— ЖРХО, 1891, 23, 575—583.

Стереоизомерия симметричных диметилдиоксиглутаровых кислот.— ЖРХО, 1891, 23, 583—596.

Электропроводность водных растворов стереоизомерных кислот и их смесей.— ЖРХО, 1891, 23, 612—632.

Исследования явлений стереоизомерии в рядах предельных углеродистых соединений. (Диссертация на получение степени доктора химии). Одесса, тип. Шульце, 1891, стр. 1—190.

О взаимном отношении диметилглутаровых и триметилянтарных кислот и о стереоизомерных триметилянтарных кислотах. (Über das gegenseitige Verhalten der Dimethylglutar- und Trimethylbernsteinsäuren und die stereoisomeren Trimethylbernsteinsäuren.— Ber., 1891, 24, 459—478). [Совместно с А. Безредкой].

О стереоизомерных фенилметилянтарных кислотах. (Über stereoisomere Phenylmethylbernsteinsäuren.— Ber., 1891, 24, 1876—1880). [Совместно с Л. Бухштабом].

О стереоизомерных диметиладипиновых и диметилпимелиновых кислотах. (Über die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren und Dimethylpimelinsäuren.— Ber., 1891, 24, 3997—4005).

О стереоизомерии диметилдиоксиглутаровых кислот. (Über die Stereoisomerie der Dimethyldioxyglutarsäuren.— Ber., 1891, 24, 4006—4017).

1892

Несколько замечаний о химической природе органических соединений и асимметрическом углероде. (Речь, сказанная при защите докторской диссертации 10 ноября 1891 г.). Одесса, тип. Одесск. воен. окр., 1892, стр. 1—14.

О пинаконе из этилметилкетона.— ЖРХО, 1892, 24, 24—26. [Совместно с С. Крапивиным].

1893

О сероводородном брожении в Черном море и одесских лиманах.— ЖРХО, 1893, 25, 298—303.

О сероводородном брожении в Черном море и одесских лиманах.— Южнорусск. мед. газ. (Одесса), 1893, № 18, 231—233, № 19, 248—251. [Совместно с Е. М. Брусиловским].

Научное значение химических работ Пастера. (Речь в юбилейный день Пастера). Одесса, тип. Шульце, 1893, стр. I—XXVII.

Научное значение химических работ Пастера. (Речь в юбилейный день Пастера).— Зап. Новоросс. об-ва естествоиспыт., Одесса, 1893, 18, вып. 1, 1—29.

1894

Действие тока на щелочные соли нитросоединений жирного ряда.— ЖРХО, 1894, 26, 608—611.

О взрывчатых свойствах натрийной и калийной соли нитрометана.— ЖРХО, 1894, 26, 611—612.

О синтезе аллен(пропадиен)-тетракарбонового эфира.— ЖРХО, 1894, 26, 612—613. [Совместно с А. Г. Дорошевским].

Получение α,α-диметилпентаметиленкетона.— ЖРХО, 1894, 26, 613. [Совместно с М. Рудским].

Заслуги Лавуазье в области химии. [Речь, произнесенная в публичном заседании отделения химии Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии в Москве в день столетней годовщины смерти Лавуазье 26 апреля (8 мая) 1894 г.]. В кн.: «В память Лавуазье», М., тип. Мамонтова, 1894, стр. 5—22.

Об эфире аллентетракарбоновой кислоты. (Über Allentetracarbonsäureester.— Ber., 1894, 27, 3374—3376). [Совместно с А. Дорошевским].

Заметка о натрий- и калийнитрометане. (Notiz über Natrium- und Kaliumnitromethan.— Ber., 1894, 27, 3406—3407).

1895

О синтезе диметилгексаметилена (гексагидрометаксилола).— ЖРХО, 1895, 27, 53—54.

О попытке синтеза углеводородов нефти.— ЖРХО, 1895, 27, 72—75.

Некоторые данные о гексаметилене.— ЖРХО, 1895, 27, 215—218.

Об 1,3-диэтилгексаметилене.— ЖРХО, 1895, 27, 324—325. [Совместно с В. В. Рудевич].

О реакции бромистого алюминия с нитроуглеводородами предельного ряда.— ЖРХО, 1895, 27, 325—326. [Совместно с П. О. Вейманом].

О диметилпентаметилене.— ЖРХО, 1895, 27, 448.

О триметил-(1,2,5)-гексаметилене.— ЖРХО, 1895, 27, 601—602. [Совместно с А. Н. Реформатским].

О попытке синтеза углеводородов нефти. (Versuch einer Synthese von Naphtenen.— Ber., 1895, 28, 780—783).

Некоторые данные о гексаметилене. (Zur Kenntnis des Hexamethylens.— Ber., 1895, 28, 1022—1025).

Синтезы в гексаметиленовом ряду. (Synthetische Versuche in der Hexamethylenreihe.— Ber., 1895, 28, 1341—1344). [Совместно с В. Рудевич].

О триметилдиоксиглутаровой кислоте. (Über Trimethyldioxyglutarsäure.— Ber., 1895, 28, 2940—2942). [Совместно с Л. Чугаевым].

О триметилпимелиновой кислоте и о некоторых продуктах ее превращения. (Über Trimethylpimelinsäure und einige ihrer Umwandlugsprodukte.— Ber., 1895, 28, 2943—2945). [Совместно с А. Н. Реформатским].

О действии четыреххлористого углерода на натриевые производные метилового эфира малоновой кислоты. (Über die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonsäuremethylester.— Ber., 1895, 28, 2946—2947). [Совместно с А. Порхуновым].

1896

О стереоизомерных диметилтрикарбаллиловых кислотах.— ЖРХО, 1896, 28, 218—221. [Совместно с Н. Черносвитовым].

О стереоизомерных диметилтрикарбаллиловых кислотах.— ЖРХО, 1896, 28, 335—345. [Совместно с Н. Черносвитовым].

О метилгексаметилене.— ЖРХО, 1896, 28, 316—319. [Совместно с А. В. Генерозовым].

Диметилдиоксиадипиновая кислота.— ЖРХО, 1896, 28, 319—320. [Совместно с В. Исаевым].

О влиянии атомов серы на оптическую деятельность тиоэфиров, содержащих один оптически деятельный амиловый радикал.— ЖРХО, 1896, 28, 320—322. [Совместно с А. Н. Брюханенко].

Об электролитическом состоянии растворов солей и некоторых кислот в метиловом алкоголе.— ЖРХО, 1896, 28, 579—593. [Совместно с С. Крапивиным].

Исследования в гексаметиленовом ряду. III. Синтез нонанафтена. (Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. III. Synthese des Nononaphtens.— Ber., 1896, 29, 214—216). [Совместно с А. Н. Реформатским].

О стереоизомерных диметилтрикарбаллиловых кислотах. (Über stereoisomere Dimethyltricarballylsäuren.— Ber., 1896, 29, 333—339). [Совместно с Н. Черносвитовым].

Синтезы в пентаметиленовом ряду. (Synthetische Versuche in der Pentamethylenreihe.— Ber., 1896, 29, 403—405). [Совместно с М. Рудским].

К познанию стереоизомерных диметилтрикарбаллиловых кислот (Zur Kenntnis der stereoisomeren Dimethyltricarballylsäuren.— Ber., 1896, 29, 616—618).

Исследования в гексаметиленовом ряду. IV. Синтез гептанафтена. (Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. IV. Synthese von Heptanaphten.— Ber., 1896, 29, 729—733). [Совместно с А. В. Генерозовым].

О стереоизомерных диметилдиоксиадипиновых кислотах. (Über stereoisomere Dimethyldioxyadipinsäuren.— Ber., 1896, 29, 819—820). [Совместно с В. Исаевым].

Об электролитическом состоянии растворов солей и некоторых кислот в метиловом алкоголе. (Über den elektrolytischen Zustand der Lösungen von Salzen und einiger Säuren in Methylalkohol.— Ber., 1896, 29, 1064—1065). [Совместно с С. Крапивиным].

Об электролитическом состоянии растворов солей и некоторых кислот в метиловом алкоголе. (Über den elektrolytischen Zustand der Lösungen von Salzen und einiger Säuren in Methylalkohol.— Z. phys. Ch., 1896, 21, 35—52). [Совместно с С. Крапивиным].

1897

Об изомеризации гексаметилена и метилгексаметилена.— ЖРХО, 1897, **29**, 275—280.

О циклических тетраметиленовых кетонах.— ЖРХО, 1897, **29**, 280—281. [Совместно со студ. Яковлевым и Бельцовым].

О семикарбазонах циклических кетонов.— ЖРХО, 1897, **29**, 366—367.

Научное значение химических работ Пастера. (Вступительная лекция, читанная в Московском университете 12 октября 1893 г.).— Уч. зап. Моск. ун-та, отд. ест.-исп., 1897, вып. 13, 1—27.

Исследования в гексаметиленовом ряду. V. Об изомеризации гексаметилена. (Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. V. Über die Isomerisation des Hexamethylens— Ber., 1897, **30**, 367—391).

Исследования в гексаметиленовом ряду. VI. Об изомеризации метилгексаметилена. (Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. VI. Über die Isomerisation von Methylhexamethylen.— Ber., 1897, **30**, 1532—1540).

О семикарбазонах циклических кетонов. (Über Semicarbazone cyclischer Ketone.— Ber., 1897, **30**, 1541—1544).

1898

Синтетические нефтяные углеводороды.— ЖРХО, 1898, **30**, отд. 2, 206—207.

О синтезе 1,4-деметилгексаметилена и о его превращениях.— ЖРХО, 1898, **30**, отд. 2, 207. [Совместно с С. Н. Наумовым].

О реакциях восстановления в присутствии палладия.— ЖРХО, 1898, **30**, 340.

О новых реакциях полиметиленовых циклов.— ЖРХО, 1898, **30**, 340—341. [Совместно с Д. Посыпкиным].

О реакциях восстановления в присутствии палладия. (Über Reductionsvorgänge in Gegenwart von Palladium.— Ber., 1898, **31**, 3203—3205).

Исследования в гексаметиленовом ряду. VII. 1,4-Диметилгексаметилен. (Синтез второго октанафтена). (Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. VII. Über 1,4-Dimethylhexamethylen. (Synthese eines zweiten Octonaphtens).— Ber., 1898, **31**, 3206—3208). [Совместно с С. Н. Наумовым].

Памяти Виктора Мейера.— Из архива Н. Д. Зелинского.

1899

О синтезе тетраметиленовых циклических углеводородов.— ЖРХО, 1899, **31**, 9—11, [Совместно с С. Н. Наумовым].

Об извлечении реакцией Фриделя и Крафтса различных циклов из природной кавказской нефти.— ЖРХО, 1899, **31**, 402—406. [В сотрудничестве со студ. С. Дмитриевым, П. Лебедевым, С. Машковым и С. Сабашниковым].

О синтезе ортодиметилгексаметилена.— ЖРХО, 1899, **31**, 406—407. [Совместно с А. В. Генерозовым].

Изучение превращений изолауроноловой кислоты.— ЖРХО, 1899, **31**, 407—409. [Совместно с Н. Лепешкиным].

О действии цинковой пыли и спирта на некоторые галоидозамещенные углеводороды.— ЖРХО, 1899, **31**, 495—496.

Об 1,3-метилэтилгексаметилене.— ЖРХО, 1899, **31**, 496—497. [Совместно с А. Оберлендером]

1901

О реакции щавелевой кислоты на спирты.— ЖРХО, 1901, **33**, 364—367. [Совместно с И. А. Целиковым].

Об изомеризации диметилциклопропилкарбинола в окись гексилена.— ЖРХО, 1901. **33**, 524—525.

О диметилгексаметилене из камфарной кислоты.— ЖРХО, 1901, **33**, 549—565. [Совместно с Н. Лепешкиным].

О триметилтриметиленах.— ЖРХО, 1901, **33**, 644—655. [Совместно с И. А. Целиковым].

О превращении алкоголей в непредельные углеводороды действием щавелевой кислоты.— ЖРХО, 1901, **33**, 655—662. [Совместно с И. А. Целиковым].

Опыт синтеза камфарного цикла.— ЖРХО, 1901, **33**, 728—729.

Синтез циклических третичных алкоголей при помощи магнийорганических соединений.— ЖРХО, 1901, **33**, 729.

Метил-1-циклопентанол-3 и этил-1-циклопентанол-3.— ЖРХО, 1901, **33**, 729—730. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

Синтез эфиров циклических оксикислот с помощью магнийорганических соединений.— ЖРХО, 1901. **33**, 730—732. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

О дегидратации изоборнеола щавелевой кислотой.— ЖРХО, 1901, **33**, 732. [Совместно с И. А. Целиковым].

О метилциклогексанмалоновой и метилциклогексануксусной кислотах.— ЖРХО, 1901, **33**, 741—743. [Совместно с Д. Александровым].

К изучению гексаметилена. (Zur Kenntnis des Hexamethylens.— Ber., 1901, **34**, 2799—2803).

О триметилтриметиленах. (Über Trimetyltrimethylene.— Ber., 1901, **34**, 2856—2867). [Совместно с И. А. Целиковым].

О синтезе циклических третичных спиртов при помощи магнийгалоидоалкилов (Über eine Synthese der cyclischen tertiären Alkohole mit Hilfe von Magnesiumhalogenalkylen (Vorläufige Mitteilung).— Ber., 1901, **34**, 2877—2884).

О превращении алкоголей в ненасыщенные углеводороды действием щавелевой кислоты (Über Umwandlung von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einwirkung von Oxalsäure.— Ber., 1901, **34**, 3249—3256). [Совместно с И. Целиковым].

Опыт синтеза камфорного цикла, подтверждающего теорию напряжения. (Versuch einer Spnthese des Campherringes, als Beitrag zur Spannungstheorie.— Ber., 1901, **34**, 3798—3801).

О метил-1-циклогексилмалоновой-(3)-кислоте и метил-1-циклогексилуксусной (3)-кислоте. (Über Methyl-1-cyklohexanmalonsäure-3 und Methyl-1-cyklohexanessigsäure-3.— Ber., 1901, **34**, 3885—3887). [Совместно с Д. Александровым].

Об изоморизации диметилциклопропилкарбинола. (Über Isomerisation des Dimethylcyclopropylcarbinols.— Ber., 1901, **34**, 3887—3889).

К вопросу о синтезе циклических третичных спиртов с помощью магнийорганических соединений. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Synthese von cyclischen tertiären Alkoholen mit Hilfe magnesiumorganischen Verbindungen.— Ber., 1901, **34**, 3950—3952).

О диметилгексаметиленах из камфарной кислоты. (Uber Dimethylhexamelhylen aus Camphersäure, Lieb. Ann., 1901, **319**, 303—323). [Совместно с Н. Лепешкиным]. Автобиография.— Ломоносовский сборник. Материалы для истории развития химии в России. М., 1901, стр. 208.

1902

Реакция между камфорой и магнийиодметилом. (Замечание на сообщение М. И. Коновалова).— ЖРХО, 1902, **34**, 7.

Конденсация циклических кетонов и эфиров α-галоидозамещенных кислот под влиянием магния.— ЖРХО, 1902, **34**, 105—107. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

Синтез 1,2,3-триметилпентаметилена.— ЖРХО, 1902, **34**, 107—108. [Совместно с А. Теснером].

Об оптической деятельности простейших производных метилпентаметилена и метилгексаметилена.— ЖРХО, 1902, **34**, 108—109.

Оптически деятельные предельные циклические углеводороды.— ЖРХО, 1902, 34, 245.
О синтетическом метил-1-циклопентаноле-1.— ЖРХО, 1902, 34, 246—247. [Совместно с С. Наметкиным].
Прямой синтез гексагидроароматических и вообще циклических полиметиленовых кислот.— ЖРХО, 1902, 34, 434—436.
О синтезе метилвинилкарбинола.— ЖРХО, 1902, 34, 436.
К синтезу бензойной и α-толуиловой кислот.— ЖРХО, 1902, 34, 446—448.
О метил-1-циклопентанкарбоновой-3-кислоте.— ЖРХО, 1902, 34, 523—524.
О циклическом кетоспирте метил-1-циклогексанолоне-3.— ЖРХО, 1902, 34, 643—644. [Совместно с М. С. Рождественским].
О камферфороне.— ЖРХО, 1902, 34, 644—645.
О замыкании пентаметиленового кольца при помощи магнийорганических соединений.— ЖРХО, 1902, 34, 645—646. [Совместно с А. Мозером].
О жидком камфане.— ЖРХО, 1902, 34, 646—647. [Совместно с Д. Александровым].
О пинене предельного характера.— ЖРХО, 1902, 34, 647.
Об окислении нафтеновых кетонов в отвечающие им кислоты общей формулы $C_nH_{2n-2}O_2$.— ЖРХО, 1902, 34, 846—847. [Совместно с И. Ф. Гуттом].
О циклононаноне.— ЖРХО, 1902, 34, 847—848.
О сильно вращающей модификации левого пинена.— ЖРХО, 1902, 34, 848—849. [Совместно с Д. Александровым].
О превращении углеводородов природной нефти в жирные кислоты и жиры.— ЖРХО, 1902, 34, 968—971.
О добывании ароматических углеводородов из нефти.— ЖРХО, 1902, 34, отд. 2, 1—4. [При участии Д. Ф. Каширина].
О световых явлениях электрического разряда у некоторых органических веществ при температуре жидкого воздуха.— ЖРХО, 1902, 34, отд. 2, 18—19.
О световых явлениях электрического разряда у некоторых органических веществ при температуре жидкого воздуха.— В кн. «Дневник XI съезда русских естествоиспытателей и врачей». СПб., тип. Меркушева, 1902, стр. 221.
О строении камфоры.— ЖРХО, 1902, 34, отд. 2, 46.
О производных ацетотриметилена.— ЖРХО, 1902, 34, отд. 2, 62.
Об изопропентриметилене.— ЖРХО, 1902, 34, отд. 2, 62. [При участии студ. Невядомского].
О реакции магнийорганических соединений на галоидозамещенные кетоны.— ЖРХО, 1902, 34, отд. 2, 63.
О реакции дикетонов с магнийорганическими соединениями.— ЖРХО, 1902, 34, отд. 2, 62—63. [При участии студ. Георгобиани].
О циклических кетоспиртах.— ЖРХО, 1902, 34, отд. 2, 141—142. [Совместно с М. С. Рождественским].
Об отношении дикетонов к магнийорганическим соединениям. (Über das Verhalten von Diketonen zu magnesiumorganischen Verbindungen.— Ber., 1902, 35, 2138—2140). [Совместно с А. Георгобиани].
Замена цинка магнием в некоторых синтетических реакциях. (Ersatz von Zink durch Magnesium bei einigen synthetischen Reaktionen.— Ber., 1902, 35, 2140—2144). [Совместно с И. Гуттом].
Об оптически активных углеводородах в ряду циклопентена и циклогексена. (Über optisch-active Kohlenwasserstoffe in der Cyklopenten- und Cyklohexen-Reihe.— Ber., 1902, 35, 2488—2494).
Об оптически деятельных предельных циклических углеводородах (активные нафтены). (Über optisch active gesättigte cyklische Kohlenwasserstoffe (active Naphtene).— Ber., 1902, 35, 2677—2682).
О синтезе 1-метилциклопентанола-1. (Über die Synthese von Methyl-1-cyklopentanol-1.— Ber., 1902, 35, 2683). [Совместно с С. Наметкиным].

О замыкании колец с помощью магнийорганических соединений. Полный синтез метилциклопентана. (Über Ringschliessung mittels magnesiumorganischer Verbindungen. Eine Totalsynthese des Methylcyklopentans.— Ber., 1902, **35**, 2684—2686). [Совместно с А. Мозером].

О прямом синтезе гексагидроароматических и вообще циклических полиметиленкарбоновых кислот. (Über eine directe Synthese hexahydroaromatischer und überhaupt cyklischer Polymethylencarbonsäuren.— Ber., 1902, **35**, 2687—2692).

Синтез бензойной и α-толуиловой кислот как лекционный опыт. (Synthese der Bensoesäure und der α-Toluylsäure als Vorlesungsversuch.— Ber., 1902, **35**, 2692—2694).

О метилциклогексанозе. (Über eine Methylcyklohexanose.— Ber., 1902, **35**, 2695—2696). [Совместно с М. Рождественским].

О синтезе ментанкарбоновой и камфанкарбоновой кислот. (Über die Synthese der Menthancarbonsäure und der Camphancarbonsäure.— Ber., 1902, **35**, 4415—4419).

1903

Ответ на замечание Ж. И. Иоцича в протоколе от 5 декабря 1902 г.— ЖРХО, 1903, **35**, 88.

Некоторые данные о химической роли катализаторов. Статья 1.— ЖРХО, 1903, **35**, 399—404.

О превращении углеводородов нефти в новый ряд алкоголей циклического строения.— ЖРХО, 1903, **35**, 433—434.

Данные о новых оптически деятельных углеводородах циклического характера.— ЖРХО, 1903, **35**, 434. [Совместно с В. В. Челинцевым].

О триметил-1,2,3-гексаметилене.— ЖРХО, 1903, **35**, 563—564. [Совместно с С. Д. Дворжанчиком].

О триметил-1,2,4-пентаметилене.— ЖРХО, 1903, 35, 564—566. [При участии студ. С. Рукуйжо].

О бициклогексане.— ЖРХО, 1903, **35**, 1006—1008. [Совместно с С. С. Наметкиным].

О кароментане и фенхане.— ЖРХО, 1903, **35**, 1008—1009. [Совместно с В. И. Никитиным].

О двух изомерах камфениодгидрата.— ЖРХО, 1903, **35**, 1009—1010. [Совместно с Д. К. Александровым].

Об отношении магнийорганических соединений хлоридов нефтяных углеводородов к кислороду.— ЖРХО, 1903, **35**, 1280—1282.

К вопросу об изомерии метилциклогексенов (C_7H_{12}).— ЖРХО, 1903, **35**, 1282—1283.

О новом синтезе камфокарбоновой кислоты. (Über eine neue Synthese der Camphocarbonsäure.— Ber., 1903, **36**, 208—209).

Получение жирных кислот из нефти. (Darstellung von Fettsäuren aus Erdölkohlenwasserstoffen (Naphta).— Seifensieder. Ztg., 1903, **30**, 273).

1904

Об отношении магнийорганических соединений хлоридов нефтяных углеводородов к брому и иоду.— ЖРХО, 1904, **36**, 12—13.

Об отношении магнийорганических соединений хлоридов нефтяных углеводородов к кислороду. (Сообщение 2).— ЖРХО, 1904, **36**, 13—14. [Совместно со студ. А. Горячевым].

О простой общей реакции образования альдегидов.— ЖРХО, 1904, **36**, 194—197.

О реакции углеокиси никеля (никелькарбонила) с магнийорганическими соединениями.— ЖРХО, 1904, **36**, 339—340.

Об отношении магнийорганических соединений хлоридов нефтяных углеводородов к кислороду. (Сообщение 3).— ЖРХО, 1904, **36**, 767—768.

Некоторые данные к реакции восстановления водородом в присутствии никеля.— ЖРХО, 1904, **36**, 768—771.

1905

О синтетическом этилпентаметилене.— ЖРХО, 1905, **37**, 625—626. [Совместно с И. Паппе].

О левовращающем метилэтил-1,3-циклопентане.— ЖРХО, 1905, **37**, 626—627. [Совместно с И. Паппе].

О диметил-1,4-этил-2-циклопентане.— ЖРХО, 1905, **37**, 627—628. [Совместно с И. Паппе].

Об ортодиметилпентаметилене (диметил-1,2-циклопентан).— ЖРХО, 1905, **37**, 628. [Совместно с Е. С. Пржевальским].

О жидком камфане.— ЖРХО, 1902, **34**, 646—647. [Совместно с Д. Александровым], с Е. С. Пржевальским].

О симметричном триметилгексаметилене (гексагидромезитилен).— ЖРХО, 1905, **37**, 629—630. [Совместно с С. С. Наметкиным].

Об аллилгексаметилене.— ЖРХО, 1905, **37**, 630. [Совместно с Л. Вышинской].

О синтезе пробковой кислоты при помощи магнийорганических соединений.— ЖРХО, 1905, **37**, 630—631. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

О гексагидрофенилуксусной кислоте.— ЖРХО, 1905, **37**, 631—632. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

О циклических предельных кетонах общей формулы $C_nH_{2n-1}COCH_3$.— ЖРХО, 1905, **37**, 632—635. **[При участии студ. А. Горского].**

О сопряженных реакциях окисления в области углеродистых соединений.— ЖРХО, 1905, **37**, 959—960. [Совместно с С. С. Наметкиным].

Синтез гексагидроминдальной кислоты, исходя из нефтяного гексаметилена.— ЖРХО, 1905, **37**, 961. [Совместно с Д. Шведовым].

О тетраметилгексаметилене (тетраметил-1,1,3,5-циклогексане).— ЖРХО, 1905, **37**, 961—962. [Совместно с Е. С. Пржевальским].

О метилциклогептане.— ЖРХО, 1905, **37**, 962.

1906

Новые данные о получении адипиновой кислоты окислением циклогексанола.— ЖРХО, 1906, 38, 472—473.

О пропилгептаметилене.— ЖРХО, 1906, 38, 473.

О новом общем методе синтеза α-амидокислот.— ЖРХО, 1906, **38**, 473—475. [Совместно с Г. Л. Стадниковым].

О реакции гидразина и синильной кислоты на циклические кетоны.— ЖРХО, 1906, **38**, 475—476. [Совместно с Г. Л. Стадниковым].

Об изомерных метилциклогексанах.— ЖРХО, 1906, **38**, 476. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

О метил-1-циклогексанкарбоновой-1 кислоте.— ЖРХО, 1906, 38, 477—478. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

О простом общем методе синтеза α-аминокислот.— ЖРХО, 1906, **38**, 722—734. [Совместно с Г. Л. Стадниковым].

О циклических альдегидах общей формулы $C_nH_{2n-1}CHO$ и об их производных.— ЖРХО, 1906, 38, 929—931.

О гликоле состава $C_{10}H_{22}O_2$.— ЖРХО, 1906, **38**, 931.

О кислом эфире адипиновой кислоты.— ЖРХО, 1906, 38, 931—932.

Об изомеризации метиленциклогексана в третичный метил-1-циклогексен-1,2.— ЖРХО, 1906, 38, 1062—1064. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

О новых представителях пентаметиленовых углеводородов.— ЖРХО, 1906, **38**, 1288—1289.

Данные по изомеризации непредельных циклических углеводородов общей формулы C_nH_{2n-2}.— ЖРХО, 1906, **38**, 1289—1291. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

О природе углеводорода C_8H_{14} из диметил-1,3-циклогексанола-3.— ЖРХО, 1906, **38**, 1291—1292.

Явления изомеризации среди непредельных циклических углеводородов. Статья 2. Об изомеризации в ряду диметилциклогексенов.— ЖРХО, 1906, **38**, 1403—1405. [Совместно с И. Ф. Гуттом].

О простом общем методе синтеза α-аминокислот. (Über eine einfache, allgemeine synthetische Darstellungsmethode für α-Aminosäuren.— Ber., 1906, **39**, 1722—1732). [Совместно с Г. Л. Стадниковым].

1907

Исследования в ряду гексилена и гептена.— ЖРХО, 1907, **39**, 1168—1169. [Совместно с Е. С. Пржевальским].

О диметил-1,3-этил-2-пентаметилене.— ЖРХО, 1907, **39**, 1170. [Совместно с Н. Л. Глинкой].

О тетраметилпентаметиленгликоле (диметил-2,6-гептандиоле-2,6).— ЖРХО, 1907, **39**, 1170. [Совместно с В. П. Кравецом].

О гексагидрофенилнитрометане.— ЖРХО, 1907, **39**, 1171.

Синтез пирролинкарбоновой кислоты. (Synthese einer Pyrrolincarbonsäure.— Ber., 1907, **40**, 2886—2888). [Совместно с Н. Шлезингером].

Об 1,4-диаминогексагидротерефталевой кислоте. (Über 1,4-Diaminohexahydroterephtalsäure.— Ber., 1907, **40**, 2888—2890). [Совместно с Н. Шлезингером].

Об 1,4-диоксигексагидротерефталевой кислоте. (Über 1,4-Dioxyhexahydroterephtalsäure.— Ber., 1907, **40**, 2890—2891). [Совместно с Н. Шлезингером].

Новый синтез пробковой кислоты с помощью магнийорганических соединений. (Eine neue Synthese der Korksäure mittels magnesiumorganischer Verbindungen.— Ber., 1907, **40**, 3049—3050). [Совместно с И. Ф. Гуттом].

К вопросу об исследовании гексагидробензальдегида. (Ein Beitrag zur Kenntnis des Hexahydrobenzaldehyds.— Ber., 1907, **40**, 3050—3053). [Совместно с И. Ф. Гуттом].

О гексагидрофенилгликоколе. (Über Hexahydrophenylglykokoll.— Ber., 1907, **40**, 3053—3055). [Совместно с Б. Арцыбашевым].

О гексагидробензоилуксусном эфире. (Über Hexahydrobenzoylessigester.— Ber., 1907, **40**, 3055—3056). [Совместно с Д. Шведовым].

О циклононаноне и циклононане. (Über Cyklononanon und Cyklononan.— Ber., 1907, **40**, 3277—3279).

Разрыв триметиленового кольца при каталитическом восстановлении. (Sprengung des Trimethylenringes bei der katalytischen Reduktion.— Ber., 1907, **40**, 4743—4744).

К вопросу о строении циклобутена Вильштеттера и Брюса. (Zur Frage über die Konstitution des Cyklobutens von R. Willstätter und J. Bruce.— Ber., 1907, **40**, 4744—4749). [Совместно с И. Гуттом].

1908

К синтезу α-аминонитрилов.— ЖРХО, 1908, **40**, 790—791. [Совместно с Г. Л. Стадниковым].

Новые данные к синтезу аланина и α-аминомасляной кислоты.— ЖРХО, 1908, **40**, 792—794. [Совместно с Г. Л. Стадниковым].

Бромистый триметилен в его отношении к цинковой пыли и уксусной кислоте.— ЖРХО, 1908, **40**, 1018—1022. [Совместно с Н. Шлезингером].

Исследования в ряду гексена и гептена.— ЖРХО, 1908, **40**, 1105—1123. [Совместно с Е. С. Пржевальским].

Константы электролитической диссоциации циклопарафиновых кислот.— ЖРХО, 1908, **40**, 1379—1388. [Совместно с Н. Изгарышевым].

Некоторые данные об изомерных дигидробензолах и оптически деятельном дигидротолуоле.— ЖРХО, 1908, **40**, 1388—1397. [Совместно с А. Горским].

Исследование углеводородов ряда циклогексадиена (статья вторая).— ЖРХО, 1908, **40**, 1397—1403. [Совместно с А. Горским].

Новые данные к синтезу аланина и α-аминомасляной кислоты. (Ein Beitrag zur Synthese des Alanins und der α-Aminobuttersäure.— Ber., 1908, 41, 2061—2063). [Совместно с Г. Стадниковым].

О продуктах аномального расщепления гексагидробензойной кислоты. (Über anomale Spaltungsprodukte der Hexahydrobenzoesäure.— Ber., 1908, 41, 2074—2076). [Совместно с И. Ф. Гуттом].

Об отношении триметиленбромида к цинковой пыли и уксусной кислоте. (Über das Verhalten des Trimethylenbromids Zinkstaub und Essigsäure gegenüber.— Ber., 1908, 41, 2429—2431). [Совместно с Н. Шлезингером].

О этилтетраметилене. (Über Äthyltetramethylen.— Ber., 1908, 41, 2431—2434). [Совместно с И. Ф. Гуттом].

Об изомерных дигидробензолах и оптически активном дигидротолуоле. (Zur Kennthis der isomeren Dihydrobenzole und des optisch-aktiven Dihydrotoluols.— Ber., 1908, 41, 2479—2487). [Совместно с А. Горским].

О циклопентанкарбоновой кислоте и хлорциклопентане. (Über Cyclopentancarbonsäure und Chlorcyclopentan.— Ber., 1908, 41, 2627—2628).

О гексагидрофенилэтаноле и циклопентилкарбиноле. (Über Hexahydrophenyläthanol und Cyclopentylcarbinol.— Ber., 1908, 41, 2628—2629).

О циклогексадиене. (Über Cyclohexadiene.— Ber., 1908, 41, 2630—2634). [Совместно с А. Горским].

О предельных соединениях группы циклогексана. (Über gesättigte Verbindungen der Cyclohexangruppe — Ber., 1908, 41, 2676—2680).

О величинах сродства циклопарафиновых кислот. (Über die Affinitätsgrössen der Cycloparaffinsäuren. Physik.-Chem. Zentralblatt. 1908, 6, 561—565). [Совместно с Н. Изгарышевым].

1909

Об изомеризации пентаметиленового кольца в тетраметиленовое.— ЖРХО, 1909, 41, 324—325.

О циклононаноле.— ЖРХО, 1909. 41, 325.

О циклопропандиметилоле.— ЖРХО, 1909, 41, 325. [Совместно с В. П. Кравецом].

Об отношении «винилтриметилена» к каталитическому восстановлению.— ЖРХО, 1909, 41, 719.

О спироциклане и его синтезе.— ЖРХО, 1909, 41, 719—720. [Совместно с В. П. Кравецом].

Синтез циклоэйкозана и циклотессароконтана.— ЖРХО, 1909, 41, 720—721.

Синтез циклопропилаланина и δ-окси-α-аминокапроновой кислоты.— ЖРХО, 1909, 41, 722. [Совместно с Е. Ф. Деньгиным].

О хлорировании в вакууме.— ЖРХО, 1909, 41, 722. [Совместно с В. Ряховским].

О металлорганических соединениях полиметиленового ряда.— ЖРХО, 1909, 41, 722. [Совместно с В. Мак-Киббиным].

1910

Историческая справка о химической лаборатории императорского Московского университета.— Дневник 12-го съезда русских естествоиспытателей в Москве.

1911

О восстановительно-окислительном катализе.— ЖРХО, 1911, 43, 1084—1091. [Совместно с Н. Глинкой].

О простом и удобном методе получения свободных эфиров аминокислот.— ЖРХО, 1911, 43, 1091—1101. [Совместно с А. Анненковым и И. Куликовым].

Новые данные о дигидробензоле-1,3.— ЖРХО, 1911, 43, 1102—1107. [Совместно с А. И. Горским].

О спектрах поглощения в ультрафиолетовой части нитросоединений.— ЖРХО, 1911, 43, 1173—1183. [Совместно с Н. А. Розановым].

О дегидрогенизации катализом.— ЖРХО, 1911, 43, 1220—1222.

Об избирательном катализе. Новый тетрагидробензол.— ЖРХО, 1911, 43, 1222—1224.

О явлениях адсорбции ультрафиолетовых колебаний радиоактивными элементами и продуктами их распада. (Резюме доклада). В кн. «Дневник II Менделеевского съезда по общей и прикладной химии и физике». СПб., изд. II Менделеевского съезда, 1911, № 8, стр. 66—68.

О восстановительно-окислительном катализе. (Über gleichzeitige Reduktions und Oxydationskatalyse.— Ber., 1911, 44, 2305—2311). [Совместно с Н. Глинкой].

Новые данные об 1,3-дигидробензоле. (Neues über 1,3-Dihydrobenzol.— Ber., 1911, 44, 2312—2316). [Совместно с А. Горским].

О каталитическом восстановлении в вакууме. (Über die katalytische Reduktion im Vakuum.— Ber., 1911, 44, 2779—2780).

О каталитическом превращении 1-метилциклопентанона-3 в метилциклопентан. (Über die katalytische Umwandlung von 1-Methylcyclopentanon-3 in Metylcyclopentan.— Ber., 1911, 44, 2781—2782).

О каталитической изомеризации α-пинена. (Über die katalytische Isomerisation des α-Pinens.— Ber., 1911, 44, 2782—2784).

О дегидрогенизации катализом. (Über Dehydrogenisation durch Katalyse.(Ber., 1911, 44, 3121—3125).

Об 1,2-диметилтриметилене. (Über 1,2-Dimethyltrimethylen.(J. Pr. Ch., 1911, [2], 84, 543—548). [Совместно с М. Н. Уединовым].

О простом и удобном методе получения свободных эфиров аминокислот. (Über ein einfaches und bequemes Verfahren zur Darstellung der freien Ester der Aminosäuren.— Z. physiol. Ch., 1911, 73, 459—470). [Совместно с А. Анненковым и И. Куликовым].

1-Аминоциклопентан-1-карбоновая кислота. (Amino-1- cyclopentancarbonsäure-1.— Z. physiol. Ch., 1911, 75, 350—351. [Совместно с Г. Л. Стадниковым].

1912

О явлениях адсорбции ультрафиолетовых колебаний радиоактивными элементами и продуктами их распада.— Изв. АН, серия 6, 1912, 6, 465—487.

О гидрогенизации и дегидрогенизации катализом.— ЖРХО, 1912, 44, 274.

О каталитическом восстановлении спироциклана.— ЖРХО, 1912, 44, 275.

Об избирательном катализе.— ЖРХО, 1912, 44, 275. [Совместно с А. М. Герценштейн].

К вопросу о строении и свойствах «винилтриметилена».— ЖРХО, 1912, 44, 1870—1873.

Синтез спироциклана.— ЖРХО, 1912, 44, 1873—1880. [Совместно с В. П. Кравецом].

Об избирательном восстановительном катализе.— ЖРХО, 1912, 44, 1880—1884. [Совместно с Б. А. Щербаком].

О дегидрогенизационном катализе гексагидробензойной кислоты. (Über die Dehydrogenisationskatalyse der Hexahydrobenzoesäure.— Ber., 1912, 45, 3677—3678). [Совместно с Н. Уклонской].

Об избирательном дегидрогенизационном катализе. (Über die selektive Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1912, 45, 3678—3682). [Совместно с А. Герценштейн и В. Доброхотовым].

О спектрах поглощения в ультрафиолетовой части нитросоединений. (Über die Absorptionsspektra von Nitroverbindungen im ultravioletten Teil.— Z. phys. Ch., 1912, 78, 629—638). [Совместно с Н. Розановым].

Новый метод гидролиза протеинов.— [Совместно с В. С. Садиковым]. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., 1960, стр. 359—362.

1913

Об избирательном дегидрогенизационном катализе.— ЖРХО, 1913, **45**, 52—55. [Совместно с А. М. Герценштейн и В. Д. Доброхотовым].

О дегидрогенизации катализом гексагидробензойной кислоты.— ЖРХО, 1913, **45**, 56—57. [Совместно с Н. Уклонской].

О нераздельно кипящей смеси бензола с гексаметиленом и ее свойствах.— ЖРХО, 1913, **45**, 377—378. [Совместно с А. Ф. Александровым].

О метил-1-циклопентене-1.— ЖРХО, 1913, **45**, 378. [Совместно с А. Ф. Александровым].

Об изомеризации спироциклана (винилтриметилена).— ЖРХО, 1913, **45**, 379. [Совместно с Б. А. Щербаком].

О *гем*-диметилгексаметилене.— ЖРХО, 1913, **45**, 380.

О *гем*-диметилгексаметилене.— ЖРХО, 1913, **45**, 613—616. [Совместно с Н. Н. Лепешкиным].

О диметил-3,3-бицикло-0,1,3-гексане, его синтезе и отношении к восстановлению катализом. ЖРХО, 1913, **45**, 831—842. [Совместно с А. Е. Успенским].

О циклобутилтриметиленгликоле.— ЖРХО, 1913, **45**, 842—843. [Совместно с М. Н. Уединовым].

О спироциклане, его синтезе и поведении при гидрогенизационном катализе. (Über das Spirocyclan, seine Synthese und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse.— Ber., 1913, **46**, 160—172). [Совместно с В. Кравецом и Б. Щербаком].

О диметилол-1,1-циклобутане. (Über das Dimethylol-1,1-cyclobutan.— Ber., 1913, **46**, 1093—1094). [Совместно с М. Н. Уединовым].

О диметил-3,3-бицикло-0,1,3-гексане, его синтезе и отношении к восстановлению катализом. (Über das Dimethyl-3.3-bicyclo-0,1,3-hexan, seine Synthese und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse.— Ber., 1913, 46, 1466—1474). [Совместно с А. Е. Успенским].

1914

Естественный и искусственный катализ белковых тел. (Доклад, читанный в собрании Об-ва Московского научного института 19 февраля 1914 г.).— Временник об-ва содействия успехам опытных наук и их практических применений им. Х. С. Леденцова, 1914, **5**, вып. 2, 48—61.

1915

Пиролиз нефти на ароматику.— Тр. Бакинск. отд. Русск. техн. об-ва, 1915, **29**, 109—114.

Почему не следует при пирогенетическом разложении нефти пользоваться железными ретортами.— ЖРХО, 1915, **47**, 1807.

О наиболее рациональных условиях использования нефти и ее дериватов для выработки толуола и бензола.— ЖРХО, 1915, **47**, 1807—1808. [При участии Б. А. Щербака].

1917

Памяти А. Г. Дорошевского.— ЖРХО, 1917, **49**, 639—641.

О полезном влиянии древесного угля на желудочный сок. Врач. газ., 30 апреля 1917 г., № 17, 13. [Совместно с В. С. Садиковым].

Получение активированн. угля из торфа.— Н. Д. Зелинский. Собр. тр., г. IV. М., 1960, стр. 58.

1918

Уголь как противогаз. Изд. Хим. ком. ГАУ, Петроград, 1918, стр. 1—48. [Совместно с В. С. Садиковым].

1920

О балхашском сапропелите и возможном его использовании для технических и промышленных целей.— Нефт. и сланц. хоз., 1920, 1, № 1—3, 76—83.

О бензинизации нефтяных продуктов. (Статья 1).— Нефт. и сланц. хоз., 1920, 1, № 9—12, 8—15.

1921

О бензинизации нефтяных продуктов. (Статья 2).— Нефт. и сланц. хоз., 1921, 2, № 5—8, 44—48.

О бензинизации нефтяных продуктов. (Статья 3).— Нефт. и сланц. хоз., 1921, 2, № 9—12, 3—20.

1922

Химический этюд о пчеле.— Изв. РАН, сер. 6, 1922, 16, 321—328.

Металлизирование организмов.— Природа, 1922, № 8—9, 63—70.

Каталитическое расщепление нефтяных масел под влиянием хлористого алюминия.— Техн.-экон. вестн., 1922, 2, 193—197.

О действии лучей радия на циклогексен. (A propos de l'action des rayons du radium sur le cyclohexène.— Rec. trav. chim., 1922, 41, 613).

Синтез оксиаминокислот и аминокислоты из метилциклопропилкетона («ацетилтриметилена»). (Synthese von Oxyaminosäuren und die Aminosäure aus Methylcyclopropylketon («Acetyltrimethylen»).— Ber., 1922, 55, 3354—3361). [Совместно с Е. Ф. Деньгиным].

1923

Дегидрогенизационный катализ как метод в исследовании нафтенов.— Изв. РАН, сер. 6, 1923, 17, 183—190.

Кинетика дегидрогенизационного катализа.— Изв. РАН, сер. 6, 1923, 17, 191—202. [Совместно с Г. Павловым].

О декагидронафталине в его отношении к дегидрогенизационному катализу.— Изв. РАН, сер. 6, 1923, 17, 203—204.

Об активировании кислорода и перекиси водорода водородистым палладием. (Über Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd-Aktivierung durch Palladiumwasserstoff.— Ber., 1923, 56, 396—406). [Совместно с П. П. Борисовым].

Дальнейшие опыты по каталитической дегидрогенизации гексагидроматических углеводородов. (Weitere Versuche über die katalytische Dehydrogenisation von hexahydroaromatischen Konhlenwasserstoffen.— Ber., 1923, 56, 787—788). [В сотрудничестве с В. В. Лонгиновым].

Кинетика дегидрогенизационного катализа. (Die Kinetik der Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1923, 56, 1249—1255). [Совместно с Г. Павловым].

Об отношении 1,1-диметилциклогексана к дегидрогенизационному катализу. (Über das Verhalten des 1,1-Dimethylcyclohexans bei der Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1923, 56, 1716—1718). [Совместно с Н. Дельцовой].

Нафтены в их отношении к дегидрогенизационному катализу. К изучению природы нефти. (Naphtene in ihrem Verhalten gegen die Dehydrogenisationskatalyse. Beitrag zur Aufklärung der Natur des Erdöls.— Ber., 1923, 56, 1718—1723).

О декагидронафталине и его отношении к дегидрогенизационному катализу. (Über Dekahydronaphtalin und sein Verhalten gegenüber der Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1923, 56, 1723—1724).

О продуктах каталитического расщепления белков. (Über Produkte der katalytischen Spaltung von Eiweisstoffen.— Bioch. Z., 1923, 136, 214—249). [Совместно с В. С. Садиковым].

О расщеплении белков муравьиной кислотой. (Über die Spaltung der Eiweisstoffe mit Ameisensäure.— Bioch. Z., 1923, 137, 397—400). [Совместно с В. С. Садиковым].

О связи между каталитическим и ферментативным расщеплением белков. (Über die Beziehungen zwischen katalytischen und fermentativen Spaltungen der Eiweisstoffe.— Bioch. Z., 1923, **137**, 401—404). [Совместно с В. С. Садиковым].

О гидролизе белков разбавленными кислотами. (Über die Hydrolyse der Eiweisstoffe mittels verdünnter Säuren.— Bioch. Z., 1923, **138**, 156—160). [Совместно с В. С. Садиковым].

О пептизации аминокислот под действием кислот и щелочей. (Über Peptisation der Aminosäuren unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien.— Bioch. Z., 1923, **141** 97—104). [Совместно с В. С. Садиковым].

Некоторые замечания о трикетогидринденовой реакции. (Einige Bemerkungen über die Triketohydrindenreaktion.— Bioch. Z., 1923, **141**, 105—108). [Совместно с В. С. Садиковым].

О контактной полимеризации ацетилена. (De la polymérisation de l'acétylene par contact.— C. r., 1923, **177**, 882—885).

Металлизирование организмов (De la métallisation des organismes.— C. r., 1923, **177**, 1041—1043).

Речь на закрытии III Менделеевского съезда. Труды III Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии. Пг., 1923.

1924

О химической природе нафтеновых кислот. Статья 1.— ЖРХО, 1924, **55**, 106—123. [Экспериментальная часть совместно с А. Чуксановой].

О химической природе нафтеновых кислот. Статья 2.— ЖРХО, 1924, **55**, 124—136. [Совместно с Е. Покровской].

Об отношении *гем*-диметилгексаметилена к дегидрогенизационному катализу.— ЖРХО, 1924, **55**, 137—139. [Экспериментальная часть совместно с Н. Дельцовой].

О контактном уплотнении ацетилена.— ЖРХО, 1924, **55**, 140—159. [Экспериментальная часть совместно с Б. А. Казанским].

Исследования по депарафинизации грозненского мазута.— Нефт. и сланц. хоз., 1924, **6**, 274—285. [Совместно с Б. В. Максоровым и П. П. Борисовым].

Кетонизация нафтеновых кислот катализом.— Нефт. и сланц. хоз., 1924, **7**, 719—724. [Совместно с Е. Ряхиной].

Исследования по вопросу о депарафинизации грозненского мазута. Сообщения 1—3.— Грозн. нефт. хоз., 1924, № 1—3, 39—44. [Совместно с Б. В. Максоровым и П. П. Борисовым].

О возможности технического синтеза диметилиндиго.— Ж. хим. пром., 1924, **1**, № 5—6, 4—9. [Совместно с Б. В. Максоровым].

О химической природе нафтеновых кислот (I). (Über die chemische Natur der Naphtensäuren (I).— Ber., 1924, **57**, 42—51). [Совместно с А. Чуксановой].

О химической природе нафтеновых кислот (II). (Über die chemische Natur der Naphtensäuren (II).— Ber., 1924, **57**, 51—58). [Совместно с Е. Покровской].

О каталитической гидрогенизации пиридина. (Über die katalytische Hydrogenisation von Pyridin.— Ber., 1924, **57**, 150—153). [Совместно с П. Борисовым].

О контактной конденсации ацетилена. (Über die Kontaktkondensation des Acetylens.— Ber., 1924, **57**, 264—276). [Совместно с Б. А. Казанским].

О каталитическом действии никелированного гидрата глинозема. (Über die katalytischen Wirkungen des nickelierten Tonerdehydrats.— Ber., 1924, **57**, 667—669). [Совместно с В. Комаревским].

Кинетика дегидрогенизационного катализа (II). (Die Kinetik der Dehydrogenisationskatalyse (II).— Ber., 1924, **57**, 669—671). [Совместно с Г. Павловым].

Необратимый катализ ненасыщенных углеводородов (I сообщение). (Nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (I Mitt.).— Ber., 1924, **57**, 1066—1070). [Совместно с Г. Павловым].

Об 1,3-диметилциклопентан-3-карбоновой кислоте. (Über 1,3-Dimethylcyclopentan-3-carbonsäre.— Ber., 1924, 57, 1931). [Совместно с Е. Ряхиной].

Кетонизация нафтеновых кислот катализом. (Ketonisierung der Naphtensäuren mit Hilfe der Katalyse.— Ber., 1924, 57, 1932—1937). [Совместно с Е. Ряхиной).

Необратимый катализ ненасыщенных циклических углеводородов (II сообщение). (Nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe (II Mitt.).— Ber., 1924, 57, 2055—2057). [Совместно с Б. А. Казанским].

Необратимый катализ ненасыщенных циклических углеводородов (III сообщение). Контактное превращение лимонена. (Die nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe (III Mitt.). Kontaktumwandlung des Limonens.— Ber., 1924, 57, 2058—2059).

О бицикло-(0,3,4)-нонане и его поведении при дегидрогенизационном катализе. (Über Bicyclo-(0,3,4)-nonan und dessen Verhalten bei der Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1924, 57, 2060—2061). [Совместно с П. Борисовым].

Об изомеризации декагидронафталина (предварительное сообщение). (Über die Isomerisation des Dekahydronaphthalins (vorläuf. Mitt.).— Ber., 1924, 57, 2062—2063). [Совместно с М. Гавердовской].

Металлизирование организмов. (Die Metallisierung von Organismen.— Bioch. Z., 1924, 146, 91—95).

О продуктах гидролитического расщепления гусиных перьев. (Über Produkte der katalytischen Spaltung von Gänsefedern.— Bioch. Z., 1924, 147, 30—69). [Совместно с В. С. Садиковым].

О бицикло-(0,1,3)-гексане. (Sur le bicyclo-(0,1,3)-hexane. Bl. Soc. chim., 1924, [4], 35, 484—487). [Совместно с М. Ушаковым].

1925

О бицикло-(0,1,3)-гексане.— ЖРХО, 1925, 46, 61—71. [Совместно с М. Ушаковым].

Изоляционные компаунды из сапропелевого дегтя.— Нефт. и сланц. хоз., 1925, 8, 945—949. [Совместно с Б. В. Максоровым].

Действие хлористого алюминия на гептанафтен.— Нефт. и сланц. хоз., 1925, 9, 372—378. [Совместно с В. А. Смирновым].

Контакт и катализ в превращениях углеродистых соединений.— Техн.-экон. вестн., 1925, 5, 854—860.

Катализ и контакт в превращениях углеродистых соединений. (Тезисы к докладу).— В кн. «Труды IV Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии». (Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. 20). Л., Научн. хим.-техн. изд., 1925, стр. 121.

О простейших бициклических углеводородах состава C_6H_{10}.— В кн. «Труды IV Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии». (Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. 20). Л., Научн. хим.-техн. изд., 1925, стр. 122. [Совместно с М. И. Ушаковым и К. А. Кочешковым].

О беззольном угле из нефти и ее масел для выработки из него электродов.— В кн. «Труды IV Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии». (Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. 20). Л., Научн. хим.-техн. изд., 1925, стр. 122. [Совместно с П. П. Борисовым].

О выработке из смолы сапропеля изоляционного материала (компаунда).— В кн. «Труды IV Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии». (Сообщения о научно-технических работ в Республике. Вып. 20). Л., Научн. хим.-техн. изд., 1925, стр. 122—123. [Совместно с Б. В. Максоровым].

Некоторые данные по вопросу об использовании сапропелевой смолы для промышленных целей.— Изв. сапроп. ком., 1925, вып. 2, 91—93. [Совместно с Б. В. Максоровым].

К вопросу о механизме гидрогенизационного и дегидрогенизационного катализа. (Zur Frage nach dem Mechanismus der Hydrogenisations- und Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1925, 58, 185—187).

О необратимом катализе ненасыщенных циклических углеводородов (IV сообщение). Контактное превращение α-пинена. О дигидропинене. (Über die irreversible Katalyse der ungesättingten cyclischen Kohlenwasserstoffe (IV Mitt.). Kontakt-Umwandlung des α-Pinens, ein Beitrag zur Kenntnis des Dihydropinens.— Ber., 1925, 58, 864—869).

Об изомеризации декагидронафталина. Превращение *цис*-декалина в *транс*-декалин и о дегидрогенизации декалинов. (Über die Isomerisation des Dekahydronaphtalins. Umlagerung des *cis*-Dekalin in *trans*-Dekalin und über die Dehydrogenisation der Dekaline.— Ber., 1925, 58, 1292—1298). [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Благородные металлы как гидро- и дегидрогенизационные катализаторы. (Edelmetalle als Hydrogenisations- und Dehydrogenisationskatalysatoren.— Ber., 1925, 58, 1298—1303). [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Катализ и изменение формы молекул. (Katalyse und Formänderung der Molekeln.— Ber., 1925, 58, 2755—2763). [Совместно с И. Н. Тиц].

О действии хлористого алюминия на гептанафтен. (Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptanaphten.— Brennst.-Ch., 1925, 6, 249—255). [Совместно с В. В. Смирновым].

Искусственная нефть из балхашских сапропелитов. К гипотезе об органическом происхождении нефти. (Künstliche Naphta aus Balchasch-Sapropeliten. Beitrag zur Hypothese über die organische Enstehung des Erdöls.— Brennst.-Ch., 1925, 6, 265—369).

1926

Новый метод количественного определения жира в животном веществе и целых организмах.— Ж. экспер. биол. мед., 1926, № 8, 27—48. [Совместно с Ш. Р. Цинцадзе].

О химической природе углеводородов, полученных разложением балхашита.— Изв. сапроп. ком., 1926, вып. 3, 93—110.

Контакт и катализ в превращениях углеродистых соединений. (Доклад на общем собрании 19/IX 1925 г.). В кн. «Труды IV Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии». Л., Научн. хим.-техн. изд., 1926, стр. 61—76.

О дезактивировании катализаторов при превращениях углеродистых соединений.. (Über die Inaktivierung der Katalysatoren bei den Umwandlungen von Kohlenstoffverbindungen.— Ber., 1926, 59, 156—162). [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Адсорбция паров ртути активированным древесным углем. (Adsorption von Quecksilberdämpfen mit aktivierte Holzkohle.— Ber., 1926, 59, 2072—2074). [Совместно с М. А. Ракузиным].

Дальнейшие исследования в области дегидрогенизационного катализа: многоядерные углеводороды. (Weitere Studien über die Dehydrogenisationskatalyse: Mehrkernige Kohlenwasserstoffe.— Ber., 1926, 59, 2580—2590). [Совместно с И. Тиц и Л. Фатеевым].

Образование конденсированных кольчатых систем при дегидрогенизационном катализе. (Bildung von kondensierten Ringsystemen bei der Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1926, 59, 2590—2593). [Совместно с И. Тиц и М. Гавердовской].

Искусственная нефть из балхашских сапропелитов. О химической природе углеводородов, получаемых разложением сапропелей. (Künstliche Naphta aus Balchasch Sapropeliten. Über die chemische Natur der durch Zersetzung des Sapropels gewonnenen Kohlenwasserstoffe.— Brennst.-Ch., 1926, 7, 33—37).

Новый метод количественного определения жира в животном веществе и целых организмах. (Eine neue Methode der quantitativen Fettbestimmung in der tierischen Substanz und in ganzen Organismen.— Bioch. Z., 1926, 175, 335—347). [Совместно с Ш. Р. Цинцадзе].

Об адсорбции активированным углем хлоридов щелочных металлов в водных растворах (Sur l'adsorption des chlorures alcalins dans les solutions aqueuses par le charbon activé.— Bl. Soc. chim., 1926, [4], 39, 1508—1515). [Совместно с А. А. Баландиным].

1 9 2 7

О трициклогексилкарбиноле.— ЖРХО, 1927, 59, 419—422. [Совместно с М. В. Гавердовской].

О гидролизе шелка 25%-ной муравьиной кислотой.— ЖРХО, 1927, 59, 423—427. [Совместно с К. П. Лавровским].

О пропилциклобутане из циклобутилэтилкетона.— ЖРХО, 1927, 59, 659—661. [Совестно с Б. А. Казанским].

Синтез бицикло-(0,2,2)-гексана.— ЖРХО, 1927, 59, 663—670. [Совместно с К. А. Кочешковым].

О циклобутилуксусной кислоте. (Über Cyclobutylessigsäure.— Ber., 1927, 60, 711—713). [Совместно с Б. А. Казанским].

О трициклогексилкарбиноле. (Über Tricyclochexylcarbinol.— Ber., 1927, 60, 713—715). [Совместно с М. В. Гавердовской].

О необратимом катализе ненасыщенных циклических углеводородов (V сообщение). Контактное превращение туйена. (Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe (V Mitt). Kontaktumwandlung des Thujens.— Ber., 1927, 60, 1096—1100). [Совместно с Б. А. Казанским].

О н. пропилциклобутане из циклобутилэтилкетона. (Über das n. Propylcyclobutan aus Cyclobutyläthylketon.— Ber., 1927, 60, 1101—1102). [Совместно с Б. А. Казанским].

Синтез бицикло-(0,2,2)-гексана. (Synthese des Bicyclo-(0,2,2)-hexans.— Ber., 1927, 60, 1102—1107). [Совместно с К. А. Кочешковым].

О сильном взрыве при сожжении. (Über eine heftige Explosion bei der Verbrennung.— Ber., 1927, 60, 1107—1108).

Холестерин как материнское вещество нефти. (Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls.— Ber., 1927, 60, 1793—1800).

Кинетика каталитической дегидрогенизации декагидронафталина. (Kinetik der katalytischen Dehydrogenisation des Dekahydronaphtalins.— Z. phys. Ch, 1927, 126, 267—289). [Совместно с А. А. Баландиным].

К вопросу об ангидридном характере белков. (Zur Frage des anhydridartigen Charakters der Eiweisstoffe.— Bioch. Z., 1927, 182, 11—17). [Совместно с Н. И. Гавриловым].

Автоклавный гидролиз дипептидов и ангидридов аминокислот. (Autoklavenhydrolyse von Dipeptiden und Anhydriden der Aminosäuren.— Bioch. Z., 1927, 182, 18—25). [Совместно с Н. И. Гавриловым].

О гидролизе шелка 25%-ной муравьиной кислотой. (Über die Hydrolyse des Seidenfibroins mittels 25-prozentiger Ameisensäure.— Bioch. Z., 1927, 183, 303—306). [Совместно с К. П. Лавровским].

1 9 2 8

Карабугаз и химическая промышленность (Доклад в Осоавиахиме 25 мая 1928 г.).— Планов. хоз., 1928, № 9, 227—239. [Совместно с М. А. Ракузиным].

Образование конденсированных кольчатых систем при дегидрогенизационном катализе. II. Активированный уголь как восстановитель. (Bildung von kondensirten Ringsystemen bei der Dehydrogenisationskatalyse. II. Aktivierte Kohle als Riduktionsmittel.— Ber., 1928, 61, 1049—1053). [Совместно с М. В. Гавердовской].

Олеиновая, пальмитиновая и стеариновая кислоты как материнские вещества нефти. (Öl- Palmitin- und Stearinsäure als Muttersubstanzen des Erdöls.— Ber., 1928, 61, 1054—1057). [Совместно с К. П. Лавровским].

Холестерин как материнское вещество нефти (II сообщение). (Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls. (II Mitt.).— Ber., 1928, 61, 1291—1294). [Совместно с К. П. Лавровским].

1929

Кинетика дегидрогенизационного катализа декагидронафталина.— Изв. АН СССР, ОФМ, серия 7, 1929, № 1, 29—52. [Совместно с А. А. Баландиным].

Спироциклодекан и изомеризация его под влиянием контакта.— ЖРХО, 1929, 61, 2245—2252. [Совместно с Н. И. Шуйкиным].

Катализ и его понимание в прошлом и настоящем.— Природа, 1929, № 11, 934—946.

Сравнительные данные по термическому разложению балхашита и сапропеля озера Белое Вышневолоцкого района.— Изв. сапроп. ком., 1929, вып. 6, 87—90. [Совместно с А. И. Стрежневым].

О необратимом катализе ненасыщенных циклических углеводородов (VI сообщение). Контактные превращения нопинена, терпинена и терпинолена. (Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe (VI Mitt.). Kontaktumwandlungen des Nopinens, Terpinens und Terpinolens.— Ber., 1929, 62, 339—343). [Совместно с Р. Я. Левиной].

Воска и богхедовые угли как материнские вещества нефти (IV сообщение). (Wachsarten und Boghead-Kohlen als Mutersubstanzen des Erdöls (IV Mitt.).— Ber., 1929, 62, 1264—1266. [Совместно с К. П. Лавровским].

Об отношении *цис*- и *транс*-декалина к брому и бромистому алюминию. Изомеризация гидриндана. (Über das Verhalten von *cis*- und *trans*-Dekalin gegen Brom und Aluminiumbromid. Die Isomerisation von Hydrindan.— Ber., 1929, 62, 1658—1663). [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

О контактной изомеризации алифатического тетрагидротерпена. (Über die Kontakt-Isomerisation eines aliphatischen Tetrahydroterpens.— Ber., 1929, 62, 1861—1863). [Совместно с Р. Я. Левиной].

О спироциклодекане и его контактной изомеризации. (Über das Spirocyclodekan und dessen Kontakt-Isomerisation.— Ber., 1929, 62, 2180—2186). [Совместно с Н. И. Шуйкиным].

О разложении холестерилена и холестерилового эфира хлористым алюминием. (Über die Zersetzung des Cholesterylens und des Cholesteryläthers durch Aluminiumchlorid.— Ber., 1929, 62, 2199—2202). [Совместно с Н. Н. Семигановским].

Об оптической активности углеводородов, полученных разложением смоляных кислот хлористым алюминием. (Über die optische Aktivität der durch Zersetzung von Harzsäuren mittels Aluminiumchlorid gewonnenen Kohlenwasserstoffe.— Ber., 1929, 62, 2202—2205). [Совместно с Н. Н. Семигановским].

Каталитическое гидрирование N-метилпиррола и дегидрирование N-метилпирролидина. (Katalytische Hydrierung des N-Methylpyrrols und Dehydrierung des N-Methylpyrrolidins.— Ber., 1929, 62, 2589—2590). [Совместно с Ю. К. Юрьевым].

Осмий как катализатор гидрогенизации. (Osmium als Hydrogenisationskatalysator.— Ber., 1929, 62, 2865—2869). [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Об образовании ароматических углеводородов при дегидрогенизационном катализе. (Über die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1929, 62, 2869—2873). [Совместно с И. Н. Тиц].

Об отношении насыщенных би- и трициклических терпеновых углеводородов к гидрогенизационному и дегидрогенизационному катализу. (Über das Verhalten der gesättigten bi- und tricyclischen Terpenkohlenwasserstoffe bei der katalytischen Hydrierung und Dehydrierung.— Lieb. Ann., 1929, 476, 60—70). [Совместно с Р. Я. Левиной].

1930

О химической природе печорского битума.— ДАН СССР, А, 1930, № 14, 351—352.

Новый упрощенный способ производства серной кислоты из гипса.— ДАН СССР, А, 1930, № 18, 471—474. [Совместно с М. А. Ракузиным].

К вопросу об использовании природной глауберовой соли Карабугазского залива.— Изв. АН СССР, ОФМ, серия 7, 1930, № 7, 704—714. [Совместно с М. А. Ракузиным, П. П. Борисовым и А. Н. Титовой].

Химическая природа уральского (Чусовские городки) бензина и его ароматизация катализом.— Изв. АН СССР, ОФМ, серия 7, 1930, № 9, 851—861. [Совместно с Ю. К. Юрьевым].

Из области циклических углеводородов. «Циклопентилиденциклопентан» и его отношение к гидрогенизационному катализу.— ЖРХО, 1930, **62**, 1343—1354. [Совместно с Н. И. Шуйкиным].

Синтез циклооктана и его отношение к дегидрогенизационному катализу.— ЖРХО, 1930, **62**, 1523—1528. [Совместно с Г. М. Фрейманом].

Самоокисление циклогексена кислородом.— ЖРХО, 1930, **62**, 2051—2054. [Совместно с П. П. Борисовым].

Синтез циклооктана и его отношение к дегидрогенизационному катализу. (Synthese des Cyclooctans und sein Verhalten bei der Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1930, **63**, 1485—1488). [Совместно с Г. М. Фрейманом].

Самоокисление циклогексена кислородом. (Über die Autoxydation von Cyclohexen durch Sauerstoff.— Ber., 1930, **63**, 2362—2365). [Совместно с П. П. Борисовым].

1931

Об искусственном получении высокосортного бензина. (Доклад на Чрезвычайной сессии АН СССР в Москве 21—27/VI 1931 г.). М.— Л., ГНТИ, 1931, стр. 1—8.

Об отношении пирролидина к дегидрогенизационному катализу.— ЖОХ, 1931, **1**, 1—4. [Совместно с Ю. К. Юрьевым].

Окисление циклогексадиена перманганатом, гидроперекисью бензоила и свободным кислородом.— ЖОХ, 1931, **1**, 423—429. [Совместно с А. Н. Титовой].

О сланцах и сапропелитах и химическом их использовании.— Химия и соц. хоз., 1931, № 4—5, 52—59.

Отношение пирролидина к дегидрогенизационному катализу. (Über das Verhalten des Pyrrolidins bei der Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1931, **64**, 101—103). [Совместно с Ю. К. Юрьевым].

О дегидрогенизационном катализе бициклических углеводородов. (Über die Dehydrogenisationskatalyse von bicyclischen Kohlenwasserstoffen.— Ber., 1931, **64**, 183—188). [Совместно с И. Н. Тиц].

О сгорании активированного угля в парах кислородсодержащих органических соединений. (Über die Verbrennung der aktivierten Kohle in den Dämpfen von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.— Ber., 1931, **64**, 435—437). [Совместно с М. В. Гавердовской].

Окисление циклогексадиена перманганатом, надбензойной кислотой и свободным кислородом. (Oxydation des Cyclohexadiens mit Permanganat, Benzopersäure und freiem Säuerstoff.— Ber., 1931, **64**, 1399—1406). [Совместно с А. Н. Титовой].

О фитостеринах и абиетиновой кислоте как материнских веществах оптически активных составных частей нефти. (Über Phytosterine und Abietinsäure als Muttersubstanzen der optisch-aktiven Bestandteile des Erdöls.— Ber., 1931, **64**, 2130—2135). [Совместно с Н. С. Козловым].

Дегидрогенизационный катализ как метод исследования углеводородов нефти. (Die Dehydrogenisationskatalyse als eine Methode zur Erforschung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls.— Ber., 1931, **64**, 2265—2270). [Совместно с Б. А. Казанским].

1932

О химической природе уральской нефти. Л., Изд-во АН СССР, 1932, стр. 1—14. (Тр. июньской сессии, посвященной проблемам Урало-Кузнецкого комбината) [при участии Ю. К. Юрьева].

О химической природе уральской нефти.— В кн. «Труды июньской сессии, посвященной проблемам Урало-Кузнецкого комбината», М.— Л., Изд-во АН СССР, 1932, стр. 1—14 [при участии Ю. К. Юрьева].

О химической природе уральской нефти.— В кн. «Проблемы Урало-Кузнецкого комбината. 1». Л., Изд-во АН СССР, 1932, стр. 132—146 [при участии Ю. К. Юрьева].

Изомеризация гексаметилена в метилпентаметилен и диметилтетраметилен бромистым и хлористым алюминием.— ЖОХ, 1932, 2, 666—670. [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Из области бициклических углеводородов. Циклогексилиденциклогексан и дициклогексил.— ЖОХ, 1932, 2, 671—680. [Совместно с Н. И. Шуйкиным и Л. М. Фатеевым].

Дегидрогенизация стереоизомеров диметилциклогексана. Контактное обращение *цис*-формы в *транс*-форму.— ЖОХ, 1932, 2, 755—760. [Совместно с Е. И. Марголис].

Фенол из хлорбензола.— Ж. прикл. хим., 1932, 5, 362—369. [Совместно с М. И. Ушаковым].

Ароматизация и обессеривание катализом нефтяных и сланцевых углеводородов. Л., Госхимтехиздат, 1932, стр. 1—4. (Материалы к Всесоюзн. конференции по химизации народн. хоз. СССР во втором пятилетии).

Получение фталевого ангидрида из нафталина.— Анило-красочн. пром., 1932, № 3, 7—10. [Совместно с П. П. Борисовым и С. С. Степановым].

Хлористый алюминий и его роль в предстоящем развитии химической промышленности СССР (Тезисы).— В кн. «Доклады, представленные к торжественной Юбилейной сессии АН СССР, посвященной XV-летию Октябрьской революции». Л., Изд-во АН СССР, 1932, стр. 7—8.

К вопросу об использовании природной глауберовой соли. Статья 2.— Ж. хим. пром. 1932, № 1, 21—23. [Совместно с М. А. Ракузиным, П. П. Борисовым и А. Н. Титовой].

Изомеризация гексаметилена в метилпентаметилен и диметилтетраметилен при действии бромистого и хлористого алюминия. (Die Umlagerung des Hexamethylens in Methylpentamethylen und Dimethyltetramethylen unter der Einwirkung von Aluminiumbromid und -chlorid.— Ber., 1932, 65, 1171—1174). [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Поведение циклопарафинов при реакции Фриделя — Крафтса. (Verhalten der Cycloparaffine bei der Friedel—Crafts'schen Reaktion (eine Richtigstellung).— Ber., 1932, 65, 1249—1252). [Совместно с Е. М. Тарасовой].

О простом методе полного превращения *цис*-декагидронафталина в *транс*-форму. (Über eine einfache Methode zur vollständigen Umlagerung des *cis*-Dekahydronaphtalins in die *trans*-Form.— Ber., 1932, 65, 1299—1301). [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Дегидрогенизация стереоизомерных диметилциклогексанов; контактное превращение *цис*-формы в *транс*-форму. (Dehydrogenisation der stereoisomeren Dimethylcyclohexane; Kontakt-Umlagerung der *cis*- in die *trans*-Formen.— Ber., 1932, 65, 1613—1617). [Совместно с Е. И. Марголис].

Термическое разложение натурального и синтетического каучука в присутствии хлористого алюминия. (Die termische Zersetzung von natürlichen und künstlichen Kautschuk in Gegenwart von Aluminiumschlorid.— Lieb. Ann., 1932, 497, 160—170). [Совместно с Н. С. Козловым].

Новые смолы фенолфталеинового ряда. (New Resins of the Phenolphthalein Series.— Ind. Eng. Chem., 1932, 24, 63—64). [Совместно с Б. В. Максоровым].

Получение хлоропренового каучука из ацетилена. (Предварит. сообщение). [Совместно с Н. С. Козловым. Р. С. Штер и Н. И. Песиным].

1933

О гидрировании фуранового ядра осмиевым катализатором.— ДАН СССР, 1933, № 2, 60—65. [Совместно с Н. И. Шуйкиным].

Хлористый алюминий и его роль в предстоящем развитии химической промышленности в СССР. В кн. «Труды ноябрьской Юбилейной сессии, посвященной пятнадцатилетней годовщине Октябрьской революции (12—19 ноября 1932 г.)». Л., Изд-во АН СССР, 1933, стр. 239—241.

Бензинизация эмбенской нефти, грозненского парафина и церезина.— Ж. прикл. хим., 1933, 6, 17—19. [Совместно с С. Е. Михлиной].

Исследование продуктов крекинга хлористым алюминием олеиновой кислоты. Ж. прикл. хим., 1933, 6, 20—30. [Совместно с Р. Я. Левиной].

Природный и искусственный каучук в их отношении к термическому разложению в присутствии хлористого алюминия.— Ж. прикл. хим., 1933, 6, 36—44. [Совместно с Н. С. Козловым].

Искусственный каучук из ацетилена.— Усп. хим., 1933, 2, 352—357.

О превращении ацетилена и уксусного альдегида в ацетон контактным путем.— Ж. хим. пром., 1933, 10, 63—65. [Совместно с М. И. Ушаковым, Б. М. Михайловым и Ю. А. Арбузовым].

Некоторые наблюдения о полимеризации бутадиена, диметилбутадиена и циклогексадиена.— Синтет. кауч., 1933, № 4, 11—14. [Совместно с Я. И. Денисенко, М. С. Эвентовой и С. И. Хромовым].

Новый суррогат каучука «тиокол».— Ж. резин. пром., 1933, 10, 45—49. [Совместно с Я. И. Денисенко, М. С. Эвентовой и С. И. Хромовым].

Способ получения фенола.— Авт. свид. № 30688 (1933 г.). [Совместно с М. И. Ушаковым].

О циклопентадиене и метилциклопентадиене. (Zur Kenntnis des Cyclopentadiens und Methylcyclopentadiens.— Ber., 1933, 66, 477—478). [Совместно с Р. Я. Левиной].

Об избирательном каталитическом восстановлении кетонов. (Über die selektive katalytische Reduktion von Ketonen.— Ber., 1933, 66, 872—874). [Совместно с Л. С. Ледер].

О поведении кетена при реакции Фриделя — Крафтса. (Über das Verhalten des Ketens bei der Friedel—Crafts'schen Reaktion.— Ber., 1933, 66, 1069—1073). [Совместно с Л. С. Ледер].

О 2-метилбицикло-(1,2,2)-гептане и его отношении к дегидрогенизационному и гидрогенизационному катализу. Расщепление циклопентанового кольца при каталитическом гидрировании. (Über 2-Methylbicyclo-(1,2,2)-heptan und dessen Verhalten bei der Dehydrogenisations- und Hydrogenisationskatalyse. Aufspaltung des Cyclopentanringes durch katalytische Hydrierung.— Ber., 1933, 66, 1415—1419). [Совместно с Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ].

О кинетике необратимого катализа циклогексена и циклогексадиенов. (Über die Kinetik der irreversiblen Katalyse des Cyclohexens und der Cyclohexadiene.— Ber., 1933, 66, 1420—1422). [Совместно с Г. С. Павловым].

О новых углеводородах циклопентанового ряда и об их пассивности по отношению к дегидрогенизационному катализу. (Über neue Kohlenwasserstoffe der Cyclopentanreihe und ihre Passivität gegenüber der Dehydrogenisationskatalyse.— Ber., 1933, 66, 1422—1426). [Совместно с С. Е. Михлиной и М. С. Эвентовой].

О составе уральской (пермской) нефти. (Über die Zusammensetzung des Ural-Petroleums (Perm).— Brennst., Ch., 1933, 14, 347—349.) [Совместно с Ю. К. Юрьевым].

Синтез хлоропренового каучука из ацетилена. [Совместно с Н. С. Козловым и Р. С. Штер].

Спирт из древесины.— Н. Д. Зелинский Собр. труд., т. IV М., 1960, стр. 333.

1934

Превращение пентаметиленовых циклов с разрывом кольца в парафиновые углеводороды контактом с платиной в присутствии водорода.— ДАН СССР, 1934, 3, 168—170. [Совместно с Б. А. Казанским].

Термическое разложение циклогексановых углеводородов.— ДАН СССР, 1934, 4, 208—212. [Совместно с Б. М. Михайловым и Ю. А. Арбузовым].

Термическое разложение циклогексановых углеводородов.— ЖОХ, 1934, 4, 856—865. [Совместно с Б. М. Михайловым и Ю. А. Арбузовым].

Способ обессеривания сырого бензина, легких и тяжелых нефтяных масел.— Авт. свид. № 36389 (1934 г.). [Совместно с И. Н. Тиц).

О неожиданном своеобразном превращении циклогексана под влиянием контакта с никелевым катализатором.— ДАН СССР, 1934, 3. 255—258. [Совместно с Н. И. Шуйкиным].

Химическая природа стерлитамакской нефти. (Исследование бензино-керосиновой части).— Изв. АН СССР, ОМЕН, серия 7, 1934, № 1, 135—140. [Совместно с Ю. К. Юрьевым].

Памяти академика Владимира Сергеевича Гулевича.— Изв. АН СССР, ОМЕН, серия 7, 1934, № 5, 635—637.

Д. И. Менделеев и контактные явления. (Доклад на Юбилейном Менделеевском съезде в ознаменование 100-летней годовщины рождения Д. И. Менделеева. Ленинград 10—13 сент. 1934 г.). Л., Изд-во АН СССР, 1934, стр. 1—14.

О 2-метилбицикло-(1,2,2)-гептане и отношении его к дегидрогенизационному катализу. Превращение циклопентана в *н*-пентан каталитическим гидрированием.— ЖОХ, 1934, 4, 168—172. [Совместно с Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ].

Ароматизация катализом ново-богатинского (эмбенского) бензина.— ЖОХ, 1934, 4, 901—905. [Совместно с Н. И. Шуйкиным].

Явления изомеризации при крекинге декагидронафталина хлористым алюминием. Ж. прикл. хим., 1934, 7, 753—756. [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Обессеривание стерлитамакского бензина хлористым алюминием.— Нефт. хоз., 1934, 26, 36. [Совместно с Ю. К. Юрьевым].

О превращении ацетилена и уксусного альдегида в ацетон контактным путем.— Ж. прикл. хим., 1934, 7, 83—90. [Совместно с М. И. Ушаковым, Б. М. Михайловым и Ю. А. Арбузовым].

Исследование химического состава крекинг-бензинов с установки Винклер-Коха и Дубровай.— Нефт. хоз., 1934, 26, 47—51. [Совместно с Р. Я. Левиной].

К вопросу о причине запаха тиокола.— Ж. резин. пром., 1934, 11, 111—115. [Совместно с Я. И. Денисенко, М. С. Эвентовой и С. И. Хромовым].

Д. И. Менделеев. Фронт науки и техники, 1934, № 10—11, 90—92.

Горючие масла волжских сланцев и возможность полного их обессеривания и использования.— В кн. «Проблемы Волго-Каспия. 2». Л., Изд-во АН СССР. 1934, стр. 491—494 (Труды июньской сессии АН СССР, 1934 г.).

Достижения советской химии и ее ближайшие задачи.— План. хоз., 1934, № 1, 57—64.

О селективном каталитическом восстановлении кетонов (Сообщение II). (Über die selektive katalytische Reduktion von Ketonen (II Mitt.).— Ber., 1934, 67, 300—302). [Совместно с Л. С. Ледер].

Об образовании кетонов из циклопарафинов в присутствии хлористого алюминия. (Über die Ketonbildung aus Cycloparaffinen in Gegenwart von Aluminiumchlorid.— Lieb. Ann., 1934, 508, 115—143). [Совместно с Е. М. Тарасовой].

1935

Каталитическая ароматизация бензинов.— ДАН СССР, 1935, 1, 225—229. [Совместно с Ю. К. Юрьевым].

О циклогексадиенах.— ДАН СССР, 1935, 1, 313—320. [Совместно с Я. И. Денисенко и М. С. Эвентовой].

Ароматизация катализом отдельных фракций сураханского бензина.— Изв. АН СССР, ОМЕН, серия 7, 1935, № 2, 229—237. [Совместно с Н. И. Шуйкиным].

О направлениях в работе сектора химии ВИЭМ.— Бюлл. ВИЭМ, 1935, № 6—7, 33—34.

Химия ультравысоких давлений.— Сб. Госплана, 1935. вып. 6, 11—15.

О получении *гем*-диметилциклогексана и его отношении к катализаторам — благородным металлам. (Über Darstellung und Verhalten des *gem*-Dimethylcyclohexans über Edelmetallkatalysatoren.— Ber., 1935, 68, 98—101). [Совместно с Е. Г. Хохловой].

О явлениях изомеризации при крекинге производных циклогексана хлористым алюминием. (Über die Isomerisationserscheinungen beim Cracken der Cyclohexanderivate mit Aluminiumchlorid.— Ber., 1935, 68, 1781—1785). [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Гидрирование простейших гомологов циклопентана с разрывом цикла и превращением их в углеводороды парафинового ряда. (Hydrierung der einfachsten Homologen des Cyclopentans unter Ringsprengung und Übergang in Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe.— Ber., 1935, 68, 1869—1872). [Совместно с Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ].

Об открытии циклопентановых углеводородов в нефтяных бензинах ацетилированием в присутствии хлористого алюминия. (Über den Nachweis von Cyclopentankohlenwasserstoffen in Naphta-Benzinen durch Acetylierung in Gegenwart von Aluminiumchlorid.— Lieb. Ann., 1935, 518, 260—274). [Совместно с Л. С. Ледер].

Ароматизация катализом фракций бакинского (сураханского) бензина (Aromatization by catalysis of fractions of Bakou (Surakhany) gasoline.— Ind. Eng. Chem., 1935, 27, 1209—1211). [Совместно с Н. И. Шуйкиным].

Предисловие к книге В. С. Садикова «Курс биологической химии».

1936

Обессеривание Pt-катализатором органических соединений.— Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим., 1936, № 3, 563—569. [Совместно с Е. М. Шахназаровой].

Каталитическое расщепление этилциклопентана в условиях дегидрогенизационного катализа.— Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим., 1936, № 3, 571—576. [Совместно с Е. М. Шахназаровой].

Из химии гормонов группы андростерона. (Доклад, прочитанный на сессии химической группы АН СССР, посвященной алкалоидам, витаминам и гормонам, 28 мая 1936 г.).— Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим., 1936, № 6, 879—900. [Совместно с М. И. Ушаковым].

Исследование нефти Кос-Чагыл. Некоторые данные о бензиново-лигроиновых фракциях.— Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим., 1936, № 7, 1017—1026. [Совместно с Г. Д. Гальперном].

Несколько замечаний к вопросу о происхождении нефти.— В кн. «Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности». Л.— М., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 875—882

Контактные явления, изменяющие химическую природу углеводородов.— В кн. «Тезисы докладов к декабрьской сессии АН СССР 23—29 декабря 1936 г.». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 8—11.

Ароматизация катализом узких фракций сураханского и балаханского бензинов.— Ж. прикл. хим., 1936, 9, 260—268. [Совместно с Н. И. Шуйкиным].

Д. И. Менделеев и контактные явления.— В кн. «Труды Юбилейного Менделеевского съезда», т. I. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 619—638.

Академик Н. Д. Зелинский о своих учениках-комсомольцах.— В кн. «Сборник научных работников-комсомольцев АН СССР». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 256—259.

Ацетилен как исходный продукт для производства горючих масел.— В кн. «Тезисы докладов на совещании по циклическому сырью при Отделении технических наук АН СССР». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 71.

Речь на Совещании ученых и специалистов (март 1936 г.). В кн. «Газификация Донбасса». Изд. Донецкого облисполкома, Сталино, 1936, стр. 110—111.

Из личных воспоминаний о А. П. Карпинском.— Вестн. АН СССР, 6, № 7, 63, 1936.

1937

Исследование нефти Кос-Чагыл. Сообщение 2. Каталитическая дегидрогенизация узких бензиново-лигроиновых фракций.— Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим., **1937**, № 2, 467—479. [Совместно с И. А. Мусаевым и Г. Д. Гальперном].

Химия ультравысоких давлений. М., ВСНИТО (Университет физико-химии и энергетики имени академика Н. Д. Зелинского, 1937, стр. 1—9).

О внедрении в третьем пятилетии новейших достижений техники по переработке нефти и ее отходов.— План. хоз., 1937, № 7, 14—18. [Совместно с С. С. Наметкиным].

1938

Органическая химия и химическая промышленность.— В кн. «Современные проблемы физико-химии и химической технологии. Сборник 2». М., Изд. Моск. отд. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1938, стр. 36—43.

Органическая химия и химическая промышленность.— В кн. «Математика и естествознание в СССР. Очерки развития математических и естественных наук за 20 лет». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1938, стр. 645—673.

Творческая жизнь в науке М. А. Ильинского.— В кн. «К 55-летию научной работы почетного академика М. А. Ильинского. Жизнь, труды и изобретения». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1938, стр. 17—20.

Памяти Николая Яковлевича Демьянова. Техн. кн., 1938, № 7, 11—17. [Совместно с В. Феофилактовым].

Памяти проф. А. Н. Лебедева (1881—1938). Некролог.— Усп. хим., 1938, **7**, 1907—1910. [Совместно с А. А. Дикановой].

1939

О контактном превращении шестичленного цикла в пятичленный. ДАН СССР, 1939, **23**, 793—797. [Совместно с Ю. А. Арбузовым].

О контактных превращениях бенз-бицикло-нонена.— ДАН СССР, 1939, **23**, 798—800. [Совместно с Н. В. Елагиной].

Контактная изомеризация ментена. ДАН СССР, 1939, **24**, 542—545. [Совместно с Ю. А. Арбузовым].

Контактные явления, изменяющие химическую природу углеводородов.— В кн. «Труды сессии Академии наук по органической химии».— М.— Л., Изд-во АН СССР, 1939, стр. 5—24.

О некоторых проблемах органической химии.— Вестн. АН СССР, 1939, № 6, 11—15.

Заслуженный деятель науки и техники проф. Абрам Моисеевич Беркенгейм.— Усп. хим., 1939, **8**, 148—152.

О прошлом и предстоящем в СССР развитии некоторых проблем из области органической химии.— Усп. хим., 1939, **8**, 949—955.

1940

Контактная циклизация парафиновых углеводородов.— ДАН СССР, 1940, **27**, 444—446. [Совместно с Б. А. Казанским, А. Л. Либерманом, И. Б. Лосик, А. Ф. Платэ и С. Р. Сергиенко].

Контактная циклизация парафиновых углеводородов в присутствии окиси хрома.— ДАН СССР, 1940, **27**, 447—453. [Совместно с Б. А. Казанским, А. Л. Либерманом, А. Ф. Платэ и С. Р. Сергиенко].

Контактная циклизация парафиновых углеводородов в присутствии окиси хрома, нанесенной на окись алюминия.— ДАН СССР, 1940, **27**, 565—570. [Совместно с Б. А. Казанским и И. Б. Лосик].

Контактная циклизация парафиновых углеводородов в присутствии катализаторов, содержащих пятиокись ванадия и двуокись тория.— ДАН СССР, 1940, **27**, 658—663. [Совместно с Б. А. Казанским, А. Ф. Платэ и С. Ф. Булановой].

Контактная циклизация парафиновых углеводородов.— ДАН СССР, 1940, **27**, 664—669. [Совместно с Б. А. Казанским и С. Р. Сергиенко].

О промежуточном образовании метиленовых радикалов при каталитическом синтезе алифатических углеводородов из окиси углерода и водорода.— Изв. АН СССР, ОХН, **1940**, № 2, 289—293. [Совместно с Я. Т. Эйдусом].

Гидродеполимеризация каучука. Новые данные о химической природе каучука в связи с генезисом его в растениях.— Изв. АН СССР, ОХН, **1940**, № 5, 681—690. [Совместно с И. Б. Рапопортом].

Гидродеполимеризация каучука. Новые данные о химической природе каучука в связи с генезисом его в растениях.— Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы. Отд. биол., 1940, 49, 5—16. [Совместно с И. Б. Рапопортом].

Стирол из этилбензола.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1939 г.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 80—81. [Совместно с А. А. Баландиным и Г. М. Марукян].

Изучение простых и сложных катализаторов, которые можно применять для синтеза бензина из окиси углерода и водорода.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1939 г.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 81—82. [Совместно с Б. А. Казанским, А. М. Рубинштейном и др.].

Изучение контактных процессов, изменяющих химическую природу нефтяного и синтетического бензинов как средство для повышения их моторных свойств.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1939 г.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 82—83. [Совместно с Б. А. Казанским, С. Р. Сергиенко и др.].

Разработка оптических методов исследования природы углеводородов, входящих в состав природных и синтетических бензинов.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1939 г.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 83. [Совместно с Б. А. Казанским, О. П. Солововой и др.].

Химия в Московском университете с его основания до настоящего времени.— Уч. зап. МГУ, Юбил. серия, 1940, вып. 53, 3—12.

1941

Дегидратация оксиаминокислот.— ДАН СССР, 1941, **30**, 128—131. [Совместно с М. М. Ботвинник и М. А. Прокофьевым].

Изомеризация окислами металлов циклогексена и гептена-1.— ДАН СССР, 1941, **30**, 712—715. [Совместно с Ю. А. Арбузовым].

О действии хлористого алюминия на циклогексан.— ДАН СССР, 1941, **30**, 716—717. [Совместно с Ю. А. Арбузовым].

О циклогексил-циклогептилметане и его отношении к дегидрогенизационному катализу.— ДАН СССР, 1941, **30**, 723—726. [Совместно с Н. В. Елагиной].

Контактная дегидрогенизация бенз-бицикло-нонена.— ДАН СССР, 1941, **30**, 721—722. [Совместно с Н. В. Елагиной].

О каталитической дегидрогенизации *н*-бутана.— ДАН СССР, 1941, **32**, 136—139. [Совместно с А. А. Баландиным, М. Н. Марушкиным и Л. Н. Павловым].

О превращении циклопентановых углеводородов бензина в циклогексановые углеводороды.— ДАН СССР, 1941, **32**, 550—553. [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк и Г. Р. Гасан-Заде].

Оптический метод исследования углеводородов. I. Задачи раман-спектроскопии углеводородов и перспективы ее применения.— Изв. АН СССР, ОХН, 1941, № 1, 9—12. [Совместно с Г. С. Ландсбергом].

Влияние рода носителя на синтез жидких углеводородов с Ni—MnO—Al_2O_3-контактом при атмосферном давлении.— Изв. АН СССР, ОХН, 1941, № 1, 27—33. [Совместно с Я. Т. Эйдусом и Б. А. Казанским].

О снижении температуры восстановления контактов, применяемых при синтезе жидких углеводородов из окиси углерода и водорода при атмосферном давлении.— Изв. АН СССР, ОХН, 1941, № 1, 34—40. [Совместно с Я. Т. Эйдусом, Т. Л. Федичкиной и Б. А. Казанским].

О катализаторах для синтеза бензина из CO и H_2, не требующих восстановления при высокой температуре.— Изв. АН СССР, ОХН, 1941, № 1, 41—48. [Совместно с А. М. Рубинштейном, Б. А. Казанским и Н. А. Прибытковой].

1,1-Диметилбицикло-(0,1,3)-гексан и его отношение к контактному гидрированию. Сообщение 2.— Изв. АН СССР, ОХН, 1941, № 1, 57—60. [Совместно с И. Б. Лосик].

Каталитическое восстановление нитросоединений ароматического ряда.— Изв. АН СССР, ОХН, 1941, № 3, 401—410. [Совместно с А. А. Стрельцовой].

Исследование юрской нефти месторождения Кос-Чагыл. Сообщение 3. Уточненные данные о составе бензиново-лигроиновых фракций.— Изв. АН СССР, ОТН, 1941, № 5, 3—10. [Совместно с Г. Д. Гальперном].

Получение стирола каталитической дегидрогенизацией этилбензола.— Ж. прикл. хим., 1941, **14**, 161—172. [Совместно с А. А. Баландиным, Г. М. Марукян и О. К. Богдановой].

Получение дивинила каталитической дегидрогенизацией бутилена.— Ж. прикл. хим., 1941, **14**, 435—445. [Совместно с А. А. Баландиным, О. К. Богдановой и А. П. Щегловой].

Способ получения стирола из этилбензола. Авт. свид. № 59055 (1941 г.).— Бюлл. изобрет., 1941, № 2, 13. [Совместно с А. А. Баландиным и Г. М. Марукян].

О каталитической дегидрогенизации бутилена в бутадиен.— Кауч. и рез., 1941, **4**, 4—7. [Совместно с А. А. Баландиным, О. К. Богдановой и А. П. Щегловой].

Обессеривание сырого бензола, нефтяных и сланцевых масел методом каталитического гидрирования при обыкновенном давлении.— В кн. «Акад. Н. Д. Зелинский. Избр. труды, т. I». М., Изд-во АН СССР, 1941, стр. 600—604. [Совместно с И. Н. Тиц].

Получение дивинила каталитической дегидрогенизацией бутена. (Preparation of divinyl by catalytic dehydrogenation of buten.— Foreign. Petroleum Techn., 1941, **9**, 265—282). [Совместно с А. А. Баландиным, О. К. Богдановой и А. П. Щегловой].

Глубоко и серьезно изучать науку.— Советское студенчество, № 3, 4, 1941.

Обращение академика Н. Д. Зелинского по радио к молодежи 16 января 1941 года.— Знание — сила, 1941, № 1, 1; Усп. хим., 1941, **10**, 261.

1942

О взаимодействии окиси углерода с кобальтовым катализатором, применяемым в синтезе бензина из водяного газа.— Изв. АН СССР, ОХН, 1942, № 1, 45—54. [Совместно с Я. Т. Эйдусом].

К вопросу о карбидообразовании как промежуточной стадии каталитического синтеза углеводородов из водяного газа.— Изв. АН СССР, ОХН, 1942, № 4, 190—194. [Совместно с Я. Т. Эйдусом].

Получение бутадиена для синтеза каучука каталитической дегидрогенизацией бутиленов при пониженном давлении.— Изв. АН СССР. ОХН, 1942, № 5, 319—320. [Совместно с А. А. Баландиным, О. К. Богдановой и А. П. Щегловой].

Органический катализ.— Усп. хим., 1942, 11, 99—114. [Совместно с А. А. Баландиным и А. М. Рубинштейном].

1943

Каталитическое восстановление нитросоединений ароматического ряда. Сообщение II.— Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 1, 56. [Совместно с А. А. Стрельцовой].

Изучение химических реакций при сверхвысоких давлениях и высоких температурах. Аппаратура для изучения химических реакций под давлением до 5000 *атм.* и высоких температурах.— Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 6, 443—462. [Совместно с Л. Ф. Верещагиным].

Способ получения дивинила из смесей водорода и окиси углерода. Авт. свид. № 62235 (1943 г.).— Бюлл. изобрет., 1943, № 1, 8. [Совместно с О. К. Богдановой и А. П. Щегловой].

1944

Контактная изомеризация циклогептена.— ДАН СССР, 1944, 45, 19—21. [Совместно с Ю. А. Арбузовым].

Наш президент.— Вестн. АН СССР, 1944, № 10, 110.

Катализ в органической химии.— В кн. «Советская химия за двадцать пять лет». Сборник статей. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1944, стр. 184—191. [Совместно с А. А. Баландиным].

1945

Контактная изомеризация октена-1 и исследование продуктов изомеризации методом комбинационного рассеяния света.— ДАН СССР, 1945, 46, 165—168. [Совместно с Ю. А. Арбузовым и М. И. Батуевым].

Синтез спиро-(4,4)-нонана.— ДАН СССР, 1945, 49, 591—594. [Совместно с Н. В. Елагиной].

Исследование химических реакций при сверхвысоких давлениях и высоких температурах. Сообщение II. Изучение реакции полимеризации циклогексена и винилциклогексена.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 1, 44—52. [Совместно с Л. Ф. Верещагиным].

Об окислении циклогексена селенистой кислотой и новом методе получения циклогексадиена-1,3.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 2, 163—166. [Совместно с Ю. А. Арбузовым и Н. И. Шуйкиным].

Роль Академии наук в историческом развитии органической химии.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 3, 195—202.

Исследование химических реакций при сверхвысоких давлениях и высоких температурах. Сообщение 4.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 5, 469—479. [Совместно с Л. Ф. Верещагиным, А. М. Поляковой и Н. С. Дугиной].

О контактных превращениях циклогексадиена-1,3 и циклогексадиена-1,4.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 5, 486—491. [Совместно с Ю. А. Арбузовым и М. И. Батуевым].

Контактная изомеризация циклогексена.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 6, 665—668. [Совместно с Ю. А. Арбузовым и М. И. Батуевым].

О синтезе некоторых олефиновых углеводородов из первичных алкилмагнийгалогенидов и окиси углерода под давлением.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 6, 672—674. [Совместно с Я. Т. Эйдусом и Н. В. Елагиной].

О катализаторах для синтеза бензина из CO и H_2, не требующих восстановления при высокой температуре.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических ин-

ститутов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 131. [Совместно с А. М. Рубинштейном, Н. А. Прибытковой и Б. А. Казанским].

Влияние рода носителя на синтез жидких углеводородов с $Ni—MnO—Al_2O_3$-контактом при атмосферном давлении.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 131—132. [Совместно с Я. Т. Эйдусом и Б. А. Казанским].

О снижении температуры восстановления контактов, применяемых при синтезе жидких углеводородов из окиси углерода и водорода при атмосферном давлении.— В кн.: «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 132. [Совместно с Я. Т. Эйдусом, Т. Л. Федичкиной и Б. А. Казанским].

К вопросу о карбидообразовании как промежуточной стадии каталитического синтеза углеводородов из водяного газа. О взаимодействии окиси углерода с кобальтовым катализатором.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 132. [Совместно с Я. Т. Эйдусом].

Аппаратура сверхвысокого давления.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 187. [Совм. с Л. Ф. Верещагиным].

Полимеризация циклоолефинов при сверхвысоких давлениях и высоких температурах.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР. 1945, стр. 188. [Совместно с Л. Ф. Верещагиным].

О взрывном разложении циклопентадиена под высоким давлением.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 188. [Совместно с Л. Ф. Верещагиным и А. М. Поляковой].

Органический катализ.— В кн. «Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг.». (Сборник рефератов). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 189. [Совместно с А. А. Баландиным и А. М. Рубинштейном].

Памяти академика А. Е. Ферсмана.— Усп. хим., 1945, 14, 463—467.

Каталитические превращения углеводородов нефти.— Вестн. АН СССР, 1945, № 10—11, 61—66.

О профиле специалистов, выпускаемых университетами.— Вестн. высш. школы, 1945. № 5—6, 22—23.

1946

Каталитические превращения спиро-(4,4)-нонана.— ДАН СССР, 1946, 52, 227. [Совместно с Н. В. Елагиной].

Химическая природа организатора в работах Н. В. Насонова, вызывающая рост вторичных конечностей у аксолотля.— Ж. общ. биол., 1946, № 3, 161—164.

Научный подвиг М. А. Мензбира.— Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, Отд. биол., 1946, вып. 1, 3—4.

Цикложирные кислоты с химиотерапевтическим действием.— Бюлл. Ин-та туберкулеза АМН СССР, 1946, № 1, 3. [Совместно с Л. С. Бондарь].

К пределам сжатия.— Техника — молодежи, 1946, № 4, 1—3.

1947

Современное состояние вопроса о циклической природе связей аминокислот в молекуле белка. (Дикетопиперазиновая теория строения).— Вестн. МГУ, 1947, № 7, 57—84. [Совместно с Н. И. Гавриловым].

Современное состояние вопроса о циклической природе связей аминокислот в молекуле белка. (Дикетопиперазиновая теория строения). М., Изд. МГУ, 1947, стр. 1—30. [Совместно с Н. И. Гавриловым].

Под знаменем Великого Октября.— Вестн. АН СССР, **17**, № 10, 49, 1947.

1948

О новых синтезах углеводородов с участием окиси углерода.— ДАН СССР, 1948, **60**, 235—237.

О конденсирующем действии метиленовых радикалов на этилен.— ДАН СССР, 1948, **60**, 599—601. [Совместно с Я. Т. Эйдусом и Н. И. Ершовым].

Памяти К. А. Морозовой.— Вестн. АН СССР, 1948, № 4, 84. [Совместно с Л. А. Орбели, С. И. Вольфковичем и др.].

А. М. Бутлеров в борьбе с низкопоклонством перед Западом. (К 120-летию со дня рождения А. М. Бутлерова).— Вестн. АН СССР, 1948, № 10, 39—56.

О строении микромолекулы белка. III. Синтез и свойства некоторых аминокислотных производных пиперазина и дигидропиразина.— ЖОХ, 1948, **18**, 948—959. [Совместно с Л. Н. Акимовой и Н. И. Гавриловым].

О строении микромолекулы белка. IV. Ферментация амидной связи пепсином и кишечным соком.— ЖОХ, 1948, **18**, 960—971. [Совместно с Н. И. Гавриловым и Л. Н. Акимовой].

Роль Академии Наук в историческом развитии органической химии.— В кн. «Юбилейная сессия АН СССР 15 июня — 3 июля 1945 г.», т. 1, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 113—125.

А. М. Бутлеров и современность. (К 120-летию со дня рождения великого русского ученого). «Октябрь», 1948, № 8, 170—183.

Выступление в Кремле 30 июня 1945 года на приеме Правительством участников юбилейной сессии Академии наук.— В кн. «Юбилейная сессия Академии наук СССР 15 июня — 3 июля 1945 г.», т. 1, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1948, 210.

1949

Каталитические превращения 2-ортотолилбутена-2.— Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 1, 96—101. [Совместно с С. Р. Сергиенко].

О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 1. Гидроконденсация окиси углерода с этиленом.— Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 1, 110—114. [Совместно с Я. Т. Эйдусом и К. В. Пузицким].

О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 2. Исследование жидких продуктов гидроконденсации окиси углерода с этиленом.— Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 3, 326—332. [Совместно с Я. Т. Эйдусом и К. В. Пузицким].

Способ получения жидких углеводородов. Авт. свид. № 75542 (1948 г.).— Бюлл. изобрет., 1949, № 8, 10. [Совместно с Я. Т. Эйдусом, К. В. Пузицким и Н. И. Ершовым].

Вступительная речь на Всесоюзной конференции по катализу.— В кн. «Проблемы кинетики и катализа. 6. Гетерогенный катализ». (Труды Всесоюзной конференции по катализу). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 5—6.

Великий русский химик А. М. Бутлеров (1828—1886). М., Изд-во Моск. об-ва испыт. природы, 1949, стр. 1—240 [при участии М. М. Азарина].

Созидающая химия. (Перспективы развития химии).— Техника — молодежи, 1949, № 2, 8—9.

1950

Получение смешанных пинаконов совместным восстановлением двух кетонов.— ДАН СССР, 1950, **71**, 293—294. [Совместно с Н. В. Елагиной].

О синтезе 1,1-диметилциклогексана.— ДАН СССР, 1950, **73**, 705—707. [Совместно с Н. В. Елагиной].

Об октаметилгексане из третичного хлористого триметилбутана.— ДАН СССР, 1950, **72**, 881—884. [Совместно с Л. С. Бондарь].

О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 3. О полимеризации и гидрополимеризации этилена в условиях гидроконденсационного катализа.— Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 1, 98—107. [Совместно с Я. Т. Эйдусом и К. В. Пузицким].

О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 4. Гидроконденсация окиси этилена с окисью углерода при малых концентрациях последней.— Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 4, 377—385. [Совместно с Я. Т. Эйдусом, Н. И. Ершовым и М. И. Батуевым].

О каталитической гидроконденсации окиси этилена с олефинами. Сообщение 5. Гидроконденсация окиси углерода с пропиленом.— Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 6, 647—653. [Совместно с Я. Т. Эйдусом, К. В. Пузицким и М. И. Батуевым].

Воспоминания о П. Г. Меликове (Меликишвили). 1850—1927 гг.— В кн. «Материалы по истории отечественной химии. Сборник докладов на Первом Всесоюзном совещании по истории отечественной химии 12—15 мая 1948 г.». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 226—228.

Отстоим великое дело мира!— Техника — молодежи, 1950, № 8, 1—2.

1951

Высшие разветвленные кислоты.— Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 2, 96—99. [Совместно с Л. С. Бондарь, В. Н. Костом и Б. В. Лифшицом].

Поведение пятичленных цикланов в контакте с галоидными солями металлов в жидкой фазе.— Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 554—559. [Совместно с Н. И. Шуйкиным и Х. М. Миначевым].

О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 6. Гидроконденсация окиси углерода с н. бутиленом.— Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 6, 722—727. [Совместно с Я. Т. Эйдусом, Н. И. Ершовым и М. И. Батуевым].

Необратимый катализ циклогексена на активированном угле высокой степени чистоты.— Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 6, 819—820. [Совместно с Г. И. Леви].

Изомеризация полиметиленовых углеводородов под влиянием хлористого алюминия. 17. Изомеризация метилциклогексана, 1,1-диметилциклогексана и этилциклогексана.— ЖОХ, 1951, **21**, 2156—2160. [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк, Н. Ф. Цветковой и Е. Г. Трещовой].

Некоторые новые данные об изомеризации циклогексана хлористым алюминием.— ЖОХ, 1951, **21**, 2160—2163. [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк, Н. Ф. Цветковой и Е. Г. Трещовой].

Высшие жирные кислоты и их отношение к туберкулезным бациллам.— М., Изд-во Моск. об-ва испыт. природы, 1951, стр. 1—83. [Совместно с Л. С. Бондарь].

О выделении пентаметиленовых углеводородов из природных бензинов.— Уч. зап. МГУ, 1951, вып. 151, Органическая химия, кн. VIII, 15—19. [Совместно с Л. С. Бондарь].

Об отношении гексаэтилциклогексана к дегидрогенизационному катализу.— Уч. зап. МГУ, 1951, вып. 151, Органическая химия, кн. VIII, 21—23. [Совместно с П. П. Борисовым и М. В. Юшкевич].

Каталитические превращения спиро-(4,5)-декана.— Уч. зап. МГУ, 1951, вып. **151**, Органическая химия, кн. VIII, 25—30. [Совместно с Н. В. Елагиной].

Синтез бициклононана и отношение его к дегидрогенизационному катализу.— Уч. зап. МГУ, 1951, вып. 151, Органическая химия, кн. VIII, 31—35. [Совместно с П. Г. Ивановым].

Об изомеризации пяти- и шестичленных циклопарафинов и гетероциклов под влиянием галоидных солей металлов.— Уч. зап. МГУ, 1951, вып. 151, Органическая химия, кн. VIII, 37—46. [Совместно с Р. Я. Левиной, Ю. К. Юрьевым, П. А. Акишиным, В. А. Троновой и Е. П. Смысловой].

Применение хлористого алюминия в реакциях изомеризации циклоалканов. Изомеризация шестичленных циклоалканов.— Уч. зап. МГУ, 1951, вып. 151, Органическая химия, кн. VIII, 47—56. [Совместно с М. Б. Туровой-Поляк].

Письмо, зачитанное на Общем собрании АН СССР 16 февраля 1951 г., посвященном избранию академика А. Н. Несмеянова на пост президента АН СССР.— Вестн. АН СССР, 1951, № 3, 11.

Письмо собранию ученых АН СССР, посвященному итогам Третьей Всесоюзной конференции сторонников мира.— Вестн. АН СССР, 1951, № 12, 13.

Читателям журнала «Знание — сила». (Письмо к молодежи в связи с 25-летием журнала). Знание — сила, 1951, № 2, 23—24.

1952

О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 7. Влияние концентрации окиси углерода на процесс ее конденсации с пропиленом и н. бутиленом.— Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 1, 145—151. [Совместно с Я. Т. Эйдусом, К. В. Пузицким и Н. И. Ершовым].

О получении этилового эфира 1-(γ-бромпропил)-циклопентанон-2-карбоновой кислоты-1 и этилового эфира 1-(γ-хлорпропил)-циклопентанон-2-карбоновой кислоты-1.— Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 3, 433—436. [Совместно с Н. В. Елагиной].

Высокое давление.— БСЭ, изд. 2, 1952, т. 9, 465—468. [Совместно с Л. Ф. Верещагиным].

Проблема белка.— Вестн. АН СССР, № 3, 34, 1952. П. П. Лазарев. (К 10-летию со дня смерти). [Совместно с Г. С. Ландсбергом]. Вестн. АН СССР, № 4, 67, 1952.

1953

К синтезу триптофана.— (Из архива Н. Д. Зелинского). [Совместно с Л. С. Бондарь].

СТАТЬИ Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В ГАЗЕТАХ

1905

А. А. Вериго.— Русские ведомости, 1905, 22.III, № 78.

1910

А. А. Зайцев. (Некролог).— Русские ведомости, 1910, 21.VIII, № 192.

1931

Нефть — источник химических ценностей. (Доклад на чрезвычайной сессии Академии наук).— Известия, 1931, 28.VI, № 176.

Нефть и ее углеводороды как источник для производства высших химических ценностей.— Известия, 1931, 30.VI, № 178.

1933

Дело большое и почетное. [Культурный поход им. Ворошилова].— Красная звезда, 1933, 22/XII, № 293.

1934

О тяжелой воде.— Известия, 1934, 17/III, № 66.
Академик С. В. Лебедев. (Некролог).— Известия, 1934, 6/V, № 105.
[О переводе Академии наук в Москву].— Известия, 1934, 26/VI, № 148. [Совместно с А. Фаворским].
Менделеев и современность. (Беседа с академиком Н. Д. Зелинским).— Известия, 1934, 11/IX, № 214.
Аргонавты наших дней.— Красная звезда, 1934, 18/VI, № 141.
Д. И. Менделеев. (К столетию со дня рождения).— Вечерняя Москва, 1934, 28/II, № 49.
Искусственный каучук.— Вечерняя Москва, 1934, 27/VII, № 171.

1935

Химия ультравысоких давлений.— Известия, 1935, 16/IV, № 93.
[Речь на 1-м Всесоюзном совещании стахановцев промышленности и транспорта].— Известия, 1935, 16/VI, № 266.

1936

Успехи и задачи органической химии.— Правда, 1936, 23/XII, № 352.

1940

Выдающийся ученый. [К 80-летию со дня рождения и 55-летию научно-педагогической деятельности академика А. Е. Фаворского].— Известия, 1940, 26/II, № 46. [Совместно с А. Н. Бахом, Н. С. Курнаковым и др.].

1941

Испытатели природы. [К 135-летию Московского общества испытателей природы].— Известия, 1941, 26/I, № 21.
Сверхвысокие давления.— Известия, 1941, 5/VI, № 131. [Совместно с Л. Ф. Верещагиным].

1944

Русская наука и Московский университет.— Правда, 1944, 5/VI, № 135.
Мое новогоднее пожелание.— Моск. универс., № 3, 1.I, 1944.

1945

В ногу с Красной Армией.— Известия, 1945, 12/VI, № 136.

1946

Молодым друзьям.— Комсомольская правда, 1946, 12/II, № 38.

1949

Счастье советского ученого.— Литературная газета, 1949, 1/I, № 1.

1950

Защита мира — дело чести ученого.— Известия, 1950, 14/VI, № 140.

1951

Знания — рабочей молодежи. О журнале «Знание — сила».— Правда, 1951, 30/I, № 30.

Знание — сила, если оно служит благородным целям. [Письмо к молодежи в связи с 25-летием журнала «Знание — сила»].— Комсом. правда, 1951, 8/II, № 31.

Гордость и слава русской науки. [К 240-летию со дня рождения М. В. Ломоносова].— Труд, 1951, 20/XI, № 271.

Воспитывать у школьников любовь к науке и технике. [Письмо в редакцию].— Правда, 1951, 25/XII, № 359.

Читателям журнала «Знание — сила».— «Знание — сила», № 2, 23—24, 1951.

РАБОТЫ ПОД РЕДАКЦИЕЙ Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

А. М. Безредка. Опыт истории развития стереохимических представлений. Под ред. и с предисл.* Н. Д. Зелинского. Одесса, тип. Одесск. военн. окр., 1892, стр. 1—260.

Я. Г. Вант-Гофф. Расположение атомов в пространстве. Авторизованный перевод с нем. Б. Беркенгейма под ред. проф. Моск. ун-та Н. Д. Зелинского, М., Межфакультетская издат. комиссия студентов Моск. ун-та, 1911, стр. I—XIV и 1—203.

Б. Робертсон. Белковые вещества. С добавлениями автора к русскому изданию. Под ред. и с предисл. проф. Н. Д. Зелинского. СПб., «Естествоиспытатель», 1913, стр. I—VI и 1—146.

К. Функ. Витамины, их значение для физиологии и патологии с особым обозрением авитаминозов (бери-бери, цынга, пеллагра, рахит). Перевод В. С. Садикова под ред. и с предисл. Н. Д. Зелинского. М., ГИЗ, 1922, стр. 1—190.

Г. Эглов, Г. Т. Больман и Б. Л. Левинсон. Термические реакции циклопарафинов и циклоолефинов. Перевод с англ. А. Ф. Платэ под ред. и с предисл. акад. Н. Д. Зелинского.— Усп. хим., 1933, 2, 257—333.

Г. Эглов, Р. Э. Шаад, Ч. Д. Лоури, Г. Т. Больман и Б. Левинсон. Разложение и полимеризация углеводородов. Перевод с англ. с дополнениями Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ. Под ред. и с предисл. акад. Н. Д. Зелинского. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 1—375.

Г. Кренцлейн. Хлористый алюминий в органической химии. Перевод с нем. Е. М. Тарасовой под ред. акад. Н. Д. Зелинского. М., ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1935, стр. 1—131.

К. Эллис. Химия углеводородов нефти и их производных, т. I и II. Перевод с англ. под ред. проф. Б. А. Казанского и проф. С. С. Наметкина. Общ. ред. и предисл. акад. Н. Д. Зелинского. М., ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., т. I, 1936, стр. 1—634; т. II, 1938, стр. 639—1436.

Р. Креман и М. Пестемер. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением. Перевод под ред. и с предисл. акад. Н. Д. Зелинского. М.— Л., ГОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1939, стр. 1—216.

Материалы к изучению генезиса иловых отложений. (ИГИ АН СССР. Труды лаборатории генезиса сапропеля, вып. 1). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1939, стр. 1—200. Синтез жидкого топлива из окиси углерода и водорода. Под ред. проф. Б. А. Казанского с предисл. акад. Н. Д. Зелинского. М.— Л., Госхимиздат, 1940, стр. 1—360.

Э. А. Мортон. Лабораторная техника в органической химии. Перевод с англ. А. Л. Либермана под ред. акад. Н. Д. Зелинского. М.— Л., Госхимиздат, 1941, стр. 1—228.

Б. Л. Личков. Владимир Иванович Вернадский (1863—1945). Изд. Моск. об-ва испыт. природы. М., 1948, стр. 1—103.

С. С. Наметкин. Избранные труды. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 1—814. [Совместно с Б. А. Казанским].
Предисловие к книге О. Писаржевского «Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907)». М., «Молодая Гвардия», 1-е изд., 1949, стр. 5—6; 2-е доп. изд., 1951, стр. 5—6.
Предисловие к книге Б. Г. Кузнецова «Патриотизм русских естествоиспытателей и их вклад в науку. (Беседы по истории отечественного естествознания)», 2-е доп. изд., М., «Молодая Гвардия», 1951, стр. 5—6.

ПРИМЕЧАНИЯ

[1] Все эти эфиры перегоняются без заметного разложения при условии, если их по осаждении водой не сушить хлористым кальцием. См. настоящий том, стр. 15.

[2] Перевод А. А. Файнзильберга.

[3] Результаты этой работы («Zur Kenntnis der Thiophengruppe») изложены в магистерской диссертации Н. Д. Зелинского. (См.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 120).

[4] Перевод А. А. Файнзильберга. Результаты этой работы вошли также в магистерскую диссертацию Н. Д. Зелинского. (См.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 142, 163).

[5] Иначе α, β-диметилэтантрикарбоновая кислота.

[6] См. примечание 3.

[7] Перевод с немецкого А. Д. Набер.

[8] См. настоящий том, стр. 15.

[9] Результаты этой работы вошли в I главу докторской диссертации Н. Д. Зелинского. (См.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М. Изд-во АН СССР, 1954, стр. 176).

[10] Перевод с немецкого Е. И. Марголис.

[11] Эта статья («О стереоизомерии диметилдиоксиглутаровых кислот») входит в гл. VII докторской диссертации Н. Д. Зелинского. (См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 252).

[12] Перевод с немецкого Е. И. Марголис.

[13] См. также статью «О стереоизомерных диметилкарбаллиловых кислотах» (Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 296).

[14] Перевод с немецкого Е. И. Марголис.

[15] «Малеиноидные» формы диметилтрикарбаллиловой кислоты оптически недеятельны в силу внутренней компенсации.

[16] Такое написание формулы «фумароидной» формы ясно показывает, что она является рацемической.

[17] Эта статья («О стереоизомерных диметилтрикарбаллиловых кислотах») была напечатана также на русском языке (см.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 296).

[18] Перевод с немецкого А. М. Рубинштейна.

[19] Перевод с немецкого А. М. Рубинштейна.

[20] См. настоящий том, стр. 33.

[21] Перевод с немецкого Е. И. Марголис.

[22] См. настоящий том, стр. 33.

[23] Статьи I и II по синтезам в гексаметиленовом ряду отдельно автором не отмечались.

[24] Перевод с немецкого Е. И. Марголис.

[25] См. настоящий том, стр. 33, 36.

[26] См. настоящий том, стр. 39.

[27] См. настоящий том, стр. 27.

[28] Перевод с немецкого Е. И. Марголис.

[29] См. настоящий том, стр. 33.

[30] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 253.

[31] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 8.

[32] См. настоящий том, стр. 33.

[33] См. настоящий том, стр. 27.

[34] См. настоящий том, стр. 39.

[35] Перевод с немецкого Е. И. Марголис.

[36] В ранний период своей научной деятельности Н. Д. Зелинский иногда пользовался термином «уголь» вместо углерод.

[37] Иначе: 3-бром-1-метилциклогексана.

[38] Перевод с немецкого А. М. Рубинштейна.

[39] То же самое можно принять и для упомянутого вначале метилгексаметилена (т. кип. 101—102°), описанного Зелинским и Генерозовым (см. настоящий том, стр. 48).

[40] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 36.

[41] См. настоящий том, стр. 46.

[42] См. настоящий том, стр. 49.

[43] См. настоящий том, стр. 44.

[44] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 37.

[45] Перевод с немецкого М. С. Эвентовой.

[46] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 85, 281.

[47] Сообщено на заседании Ф. Вейгертом. Перевод с немецкого М. С. Эвентовой.

[48] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 263.

[49] Краткое сообщение об этой работе напечатано в протоколе заседания РФХО от 7 февраля 1902 г.; ЖРХО, 34, 108, 1902. Перевод с немецкого М. С. Эвентовой.

[50] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 278.

[51] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 81.

[52] Доложено на заседании Ф. Вейгертом. Перевод с немецкого М. С. Эвентовой.

[53] См. настоящий том, стр. 73.

[54] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 36.

[55] Помещено в протоколе заседания РФХО от 7 марта 1902 г.; ЖРХО, 34, 245, 1902. Перевод с немецкого М. С. Эвентовой.

[56] См. настоящий том, стр. 74.

[57] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 278.

[58] См. настоящий том, стр. 44.

[59] См. настоящий том, стр. 149.

[60] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 279.

[61] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 265.

[62] См. настоящий том, стр. 33.

[63] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 265.

[64] См. также: Н. Д. Зелинский, К. А. Кочешков. Синтез бицикло-(0,2,2)-гексана. См. настоящий том, стр. 130.

[65] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 48.

[66] Там же, стр. 114.

[67] Перевод с немецкого Н. И. Шуйкина.

[68] См. настоящий том, стр. 74.

[69] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 126.

[70] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 263.

[71] Перевод с немецкого Л. С. Бондарь.

[72] Судя по константам, этот углеводород представляет собой метилциклопентан, тем более, что окисление последнего азотной кислотой может дать янтарную кислоту.

[73] См. настоящий том, стр. 51.

[74] См. настоящий том, стр. 98.

[75] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 47 и настоящий том, стр. 149.

[76] См. настоящий том, стр. 33 и Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II, стр. 49.

[77] Перевод с немецкого М. Б. Туровой-Поляк.

[78] См. настоящий том, стр. 126.

[79] См. настоящий том, стр. 111.

[80] См. настоящий том, стр. 82.

[81] См. настоящий том, стр. 89.

[82] См. настоящий том, стр. 87.

[83] См. настоящий том, стр. 98.

[84] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 154.

[85] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 226.

[86] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 382.

[87] Там же, стр. 154.

[88] Перевод с немецкого А. М. Рубинштейна.

[89] Перевод с немецкого А. М. Рубинштейна.

[90] Перевод с немецкого М. С. Эвентовой.

[91] Первая статья по этому вопросу была опубликована Н. Д. Зелинским в 1923 г. в Compte rendus Acad. sci., Paris, 177, 882 под заглавием «De la polimérisation de l'acétylene par contact». В ней в очень краткой форме описаны некоторые результаты, подробнее излагаемые здесь.

[92] «В результате ряда методических манипуляций, я получил небольшое количество желтоватой жидкости, которую подверг фракционированной перегонке».

[93] Перевод с немецкого М. Б. Туровой-Поляк.

[94] Перевод с немецкого А. М. Рубинштейна.

[95] Перевод с немецкого Ю. К. Юрьева.

[96] Как известно, катализатор может вызвать только термодинамически возможный процесс.

[97] Имеется в виду энергетический барьер реакции.

[98] Перевод с немецкого Р. Я. Левиной.

[99] Перевод с немецкого И. Н. Тиц.

[100] Работа была доложена в Общем собрании Академии наук СССР 28 апреля 1934 г. и в сокращенном виде напечатана в ДАН СССР (3, 168, 1934): Н. Д. Зелинский, Б А. Казанский. Превращение пентаметиленовых циклов с разрывом кольца в парафиновые углеводороды контактом с платиной в присутствии водорода.

[101] Перевод с немецкого А. М. Рубинштейна.

[102] «Известные вещества, приходя в соприкосновение с другими, оказывают на эти последние такое действие, что возникает химическая реакция, разрушаются одни соединения и образуются другие, причем, однако, само вещество, присутствие которого вызывает эти явления, не принимает ни малейшего участия в этом процессе. Причину, вызывающую указанные явления, мы называем каталитической силой».

[103] «Катализ есть явление движения атомов в молекулах неустойчивых веществ, которое происходит под влиянием силы, исходящей из другого вещества, и приводит к образованию более стабильного вещества».

[104] «Катализатором является всякое вещество, которое, не участвуя в конечном продукте химической реакции, изменяет скорость этой реакции».

[105] «Мысли о катализе».

[106] «Катализ есть изменение молекулярной структуры, обусловленное внешними влияниями и имеющее следствием изменение химических свойств».

[107] Обязательного условия.

[108] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 364.

[109] Там же, стр. 389.

[110] Там же, стр. 132.

[111] Там же, стр. 301.

[112] Доклад на сессии Академии наук СССР 23 декабря 1936 г. в Москве.

[113] Эта часть работы была сначала опубликована в виде отдельной статьи в ЖОХ, 21, 2160, 1951.

[114] Экспериментальная часть этой работы, начиная с этого места, опубликована в отдельной статье Н. Д. Зелинского, М. Б. Туровой-Поляк, Н. Ф. Цветковой и Е. Г. Трещовой (ЖОХ, 21, 2156, 1951). См. также: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 494.

[115] В дальнейшем Н. Д. Зелинский и Ю. К. Юрьев (Изв. АН СССР, ОФМ, серия 7, 859, 1930) и Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин (Изв. АН СССР, ОМЕН, серия 7, 229, 1935) показали, что в фракциях 119,5—121,4° и 120—124° сураханского бензина, отвечающих «октанафтеновой» фракции Марковникова, содержится соответственно 56,2 и 56,9% циклогексановых и 15,5 и 15,7% прочих циклических углеводородов. Б. А. Казанский и М. И. Маркосова (ЖОХ, 6, 884, 1936), исследовавшие фракцию 115—125° сураханского бензина, объединяющую «октанафтеновую» и «изооктанафтеновую» фракции Марковникова, подтвердили данные Н. Д. Зелинского с сотрудниками о сложности состава этих фракций и показали, что из гомологов циклогексана в них содержатся 1,2-, 1,3- и 1,4-диметилциклогексаны, причем 1,3-диметилциклогексан, строение которого Марковников приписывал выделенному им «октанафтену», значительно преобладает по сравнению со своими изомерами. Что касается «нонанафтеновой» фракции бакинской нефти, то, по данным Б. А. Казанского и М. П. Елисеевой (ЖОХ, 6, 888, 1936) и Б. А. Казанского, Г. Гасан-Заде и Е. И. Марголис (Ж. прикл. хим., 11, 1481, 1938), она содержит более 28% циклогексановых углеводородов. В состав последних входят главным образом этилциклогексан и 1, 2, 4-триметилциклогексан, в меньшей степени 1, 3-диметилциклогексан и как примеси 1,2- и 1,4-диметилциклогексаны.

[116] См. настоящий том, стр. 152.

[117] Статья 1.

[118] См. также 2-е изд.: R. Kissling. Chemische Technologie des Erdöls und der ihm nahestehenden Naturerzeugnisse: Erdgas, Erdwachs und Erdpech (Asphalt). Braunschweig, 1924, S. 345.

[119] Статья 2. Данные этой и предыдущей работы (см. статью 1 на стр. 304) в более сжатом виде были опубликованы также в статье: «Каталитическое расщепление нефтяных масел под влиянием хлористого алюминия» (Техн.-экон. вестн., 2, № 2, 193—197, 1922).

[120] Московское высшее техническое училище.

[121] См. настоящий том, стр. 33.

[122] См. настоящий том, стр. 44, 82.

[123] См. настоящий том, стр. 414, 152, 154.

[124] См. там же.

[125] См. настоящий том, стр. 42 и Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 289.

[126] См.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 129.

[127] Там же, стр. 121.

[128] Там же, стр. 117, 136.

[129] Там же, стр. 123.

[130] См. настоящий том, стр. 33, 42, 56.

[131] Перевод с немецкого А. М. Рубинштейна.

[132] См. настоящий том, стр. 417; Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 477 и настоящий том, стр. 152.

[133] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 69.

[134] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 471.

[135] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 477.

[136] См. настоящий том, стр. 349.

[137] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 471 и настоящий том, стр. 152, 154.

[138] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 73.

[139] См. настоящий том, стр. 304, 315; Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М. Изд-во АН СССР, 1955, стр. 589.

[140] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 509.

[141] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 73.

[142] См. там же.

[143] См. настоящий том, стр. 396.

[144] См. настоящий том, стр. 387.

[145] См. настоящий том, стр. 381.

[146] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 73.

[147] См. настоящий том, стр. 190.

[148] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 138.

[149] См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 675, 683, 695, 703, 709.

[150] Вступительная лекция, прочитанная в Московском университете 12 октября 1893 г.

151 Н. Д. Зелинский применяет в этой лекции распространенный в XIX в. виталистический термин «живая сила». Однако из текста лекции видно, что он под этим выражением имеет в виду превращение химической энергии в совокупность проявлений энергии живого организма.

152 См. примечание 151.

153 В настоящее время доказана принципиальная возможность лабораторного синтеза оптически деятельных соединений [например, синтез на поверхности оптически активных веществ — (кварц)].

154 Успехи синтетической химии сделали возможным сохранение оптической активности в процессе химических превращений. Получены синтетически некоторые оптически деятельные природные полипептиды (окситоцин). Поэтому вполне вероятно, что в будущем можно будет осуществить синтез оптически деятельного белка, исходя из оптически деятельных аминокислот или полипептидов, а не их рацематов.

155 Эта статья была опубликована также на немецком языке (Ber., 39, 1722, 1906).

156 Эти работы Н. Д. Зелинского см.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955.

157 Перевод М. А. Прокофьева.

158 См. настоящий том, стр. 445.

159 См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 339.

160 Таблица демонстрировалась Н. Д. Зелинским во время доклада.

161 Препараты, демонстрировавшиеся Н. Д. Зелинским во время доклада.

162 Трикетогидриндენгидрат.

163 Перевод М. А. Прокофьева.

164 Перевод М. А. Прокофьева.

165 Перевод Е. А. Морозовой.

166 См. Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 365.

167 См. там же, стр. 394.

168 Стенограмма доклада академика Н. Д. Зелинского на объединенном заседании Отделения биологических наук и Отделения химических наук Академии наук СССР 14 января 1946 г.

169 Под «бактерицидным» действием следует понимать бактериостатическое действие, так как кислоты не убивают бактерии, а тормозят их рост. Выражение «бактерицидное действие» применяется в работах Адамса и его сотрудников вместо — «бактериостатическое действие».

170 Работы Н. Д. Зелинского по созданию угольного противогаза появились в печати в конце первой мировой войны в виде двух небольших статей: «Уголь как средство борьбы с удушливыми газами», напечатанной в «Сборнике материалов по противогазовым вопросам», вып. 1, 1917 г. (Изд-во Противогазового отдела Химического комитета при ГАУ) и «Уголь как противогаз» совместно с В. С. Садиковым, изданной отдельной брошюрой в 1918 г. (Изд-во Химич. комитета). Обе эти работы, излагающие, главным образом, саму идею предложения Н. Д. Зелинского, имели, по-видимому, основной целью пропаганду активированного угля как универсального средства поглощения ядовитых веществ.

По условиям военного времени издание работы с полным изложением экспериментального материала исследований по активированному углю оказалось невозможным. Подготовленная в 1917 г. рукопись осталась ненапечатанной и погибла во время пожара. Только в 1940 г. в архиве В. С. Садикова был обнаружен второй экземпляр этой рукописи, на основании которого в 1941 г. Издательство АН

СССР выпустило этот труд с некоторыми сокращениями в виде отдельной монографии. Настоящая статья представляет краткий очерк этого труда.

171 Перевод с французского Н. И. Шуйкина.

172 Перевод с французского М. С. Эвентовой.

173 Перевод с английского А. Ф. Платэ.

174 Этот термин использован здесь Н. Д. Зелинским как образное выражение для того, чтобы подчеркнуть повышенную реакционную способность, а не для того, чтобы ввести в химию и физику некое новое понятие.

175 Статья II. «Спектры комбинационного рассеяния света парафинов». См. П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ, О. П. Соловова и Б. А. Казанский. Изв. АН СССР, ОХН; № 1, 1941, 13.

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции ... 7

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

О получении предельных одноосновных бромокислот ... 13
Об удобном способе получения эфира α-бромпропионовой кислоты ... 15
О β, β[1]-тиоксене и тетраметилтиофене ... 16
О стереоизомерных фенилметилянтарных кислотах (*совместно с С. Л. Бухштабом*) ... 19
О триметилдиоксиглутаровой кислоте (*совместно с Л. А. Чугаевым*) ... 24
О триметилпимелиновой кислоте и о некоторых продуктах ее превращения (*совместно с А. Н. Реформатским*) ... 27
К познанию стереоизомерных диметилтрикарбаллиловых кислот ... 30
О попытке синтеза углеводородов нефти. 1,3-Диметилгексаметилен ... 33
Некоторые данные о гексаметилене ... 36
Синтезы в гексаметиленовом ряду. 1,3-Диэтилгексаметилен (*совместно с В. Рудевич*) ... 39
Исследования в гексаметиленовом ряду. 1,2,5-Триметилгексаметилен (синтез нонанафтена) (*совместно с А. Н. Реформатским*) ... 42
Синтезы в пентаметиленовом ряду. 1,3-Диметилпентаметилен (*совместно с М. Рудским*) ... 44
Исследования в гексаметиленовом ряду. Метилгексаметилен (синтез гептанафтена) (*совместно с А. В. Генерозовым*) ... 46
Об изомеризации гексаметилена и метилгексаметилена ... 51
Исследования в гексаметиленовом ряду. VI. Об изомеризации метилгексаметилена ... 53
О синтезе тетраметиленовых углеводородов (*совместно с С. Н. Наумовым*) . 64
О метилциклогексанмалоновой и метилциклогексануксусной кислотах (*совместно с Д. К. Александровым*) ... 66
Замена цинка магнием в некоторых синтетических реакциях. О конденсации циклических кетонов и α-галоидозамещенных эфиров кислот под влиянием магния (*совместно с И. Ф. Гуттом*) ... 68

О синтезе 1-метилциклопентанола-1 (*совместно с С. С. Наметкиным*) 73
Об оптически активных углеводородах в ряду циклопентена и циклогексена .. 74
О замыкании колец с помощью магнийорганических соединений. Полный синтез метилциклопентана (*совместно с А. Э. Мозером*) 80
Об оптически деятельных предельных циклических углеводородах (активные нафтены) 82
О бициклогексане (*совместно с С. С. Наметкиным*) 87
О синтетическом этилпентаметилене (*совместно со студентом И. Паппе*) 89
Данные по изомеризации непредельных циклических углеводородов общей формулы C_nH_{2n-2} (*совместно с И. Ф. Гуттом*) 90
Новые данные о получении адипиновой кислоты окислением циклогексанола 92
О циклопентанкарбоновой кислоте и хлорциклопентане 93
Бромистый триметилен в его отношении к цинковой пыли и уксусной кислоте (*совместно с Н. Шлезингером*) 95
Некоторые данные об изомерных дигидробензолах и оптически деятельном дигидротолуоле (*совместно с А. И. Горским*) 98
Исследование углеводородов ряда циклогексадиена (совместно *с А. И. Горским*) 106
Об этилтетраметилене (*совместно с И. Ф. Гуттом*) 111
Новые данные о дигидробензоле-1,3 (*совместно с А. И. Горским*) 114
О *гем*-диметилгексаметилене (*совместно с Н. Н. Лепешкиным*) 119
О бицикло-(0,1,3)-гексане (*совместно с М. И. Ушаковым*) 122
Об 1,3-диметилциклопентан-3-карбоновой кислоте (*совместно с С. Е. Ряхиной*) 126
О пропилциклобутане из циклобутилэтилкетона (*совместно с Б. А. Казанским*) 128
Синтез бицикло-(0,2,2)-гексана (*совместно с К. А. Кочешковым*) 130
Синтез бициклононана и отношение его к дегидрогенизационному катализу (*совместно с П. Г. Ивановым*) 136
Синтез спиро-(5,5)-ундекана (*совместно с Н. В. Елагиной*) 142

ОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

О реакциях восстановления в присутствии палладия 149
О дегидрогенизации катализом 152
Об избирательном дегидрогенизационном катализе 154
О декагидронафталине и его отношении к дегидрогенизационному катализу 157
Кинетика дегидрогенизационного катализа (*совместно с Г. Павловым*) 159
Необратимый катализ ненасыщенных углеводородов (I сообщение) (*совместно с Г. Павловым*) 168

О контактном уплотнении ацетилена (*в сотрудничестве с Б. А. Казанским*) 174

Благородные металлы как гидро- и дегидрогенизационные катализаторы (*совместно с М. Б. Туровой-Поляк*) 190

Образование конденсированных кольчатых систем при дегидрогенизационном катализе (*совместно с И. Тиц и М. Гавердовской*) 197

Каталитическое гидрирование N-метилпиррола и дегидрирование N-метилпирролидина (*совместно с Ю. К. Юрьевым*) 202

Катализ и его понимание в прошлом и настоящем 205

О необратимом катализе ненасыщенных циклических углеводородов (VI сообщение: контактные превращения нопинена, терпинена и терпинолена) (*совместно с Р. Я. Левиной*) 214

О дегидрогенизационном катализе бициклических углеводородов (*совместно с И. Н. Тиц*) 219

О гидрировании фуранового ядра осмиевым катализатором (*совместно с Н. И. Шуйкиным*) 226

Гидрирование простейших гомологов циклопентана с разрывом цикла и превращением их в углеводороды парафинового ряда (*совместно с Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ*) 231

Д. И. Менделеев и контактные явления 235

Контактные явления, изменяющие химическую природу углеводородов 245

О промежуточном образовании метиленовых радикалов при каталитическом синтезе алифатических углеводородов из окиси углерода и водорода (*совместно с Я. Т. Эйдусом*) 270

Контактная циклизация парафиновых углеводородов (*совместно с Б. А. Казанским, А. Л. Либерманом, И. Б. Лосик, А. Ф. Платэ, С. Р. Сергиенко*) 276

О каталитической дегидрогенизации бутилена в бутадиен (*совместно с А. А. Баландиным, О. К. Богдановой и А. П. Щегловой*) 280

Применение хлористого алюминия в реакциях изомеризации циклоалканов. Изомеризация шестичленных циклоалканов (*совместно с М. Б. Туровой-Поляк*) 285

ХИМИЯ НЕФТИ

Об избирательном дегидрогенизационном катализе (*совместно с А. Герценштейн и В. Доброхотовым*) 301

О бензинизации нефтяных продуктов. Статья 1 304

О бензинизации нефтяных продуктов. Статья 2 315

О химической природе нафтеновых кислот. Статья 1 (*совместно с А. Чуксановой*) 323

О химической природе нафтеновых кислот. Статья 2 (*совместно с Е. С. Покровской*) ... 338

Дегидрогенизационный катализ как метод исследования углеводородов нефти (*совместно с Б. А. Казанским*) ... 349

О химической природе уральской нефти (*совместно с Ю. К. Юрьевым*) ... 356

Ароматизация и обессеривание катализом нефтяных и сланцевых углеводородов ... 370

Обессеривание сырого бензола, нефтяных и сланцевых масел методом каталитического гидрирования при обыкновенном давлении (*совместно с И. Н. Тиц*) 374

Обессеривание стерлитамакского бензина хлористым алюминием (*совместно с Ю. К. Юрьевым*) ... 379

Ароматизация катализом новобогатинского (эмбенского) бензина (*совместно с Н. И. Шуйкиным*) ... 381

Ароматизация катализом отдельных фракций сураханского бензина (*совместно с Н. И. Шуйкиным*) ... 387

Ароматизация катализом узких фракций сураханского и балаханского бензинов (*совместно с Н. И. Шуйкиным*) ... 396

Несколько замечаний к вопросу о происхождении нефти ... 406

Каталитические превращения углеводородов нефти ... 414

ХИМИЯ АМИНОКИСЛОТ, БЕЛКОВ И БИОХИМИЯ

О сероводородном брожении в Черном море и Одесских лиманах ... 423

Научное значение химических работ Пастера ... 428

О простом общем методе синтеза α-аминокислот (*совместно с Г. Л. Стадниковым*) 445

1-Аминоциклопентан-1-карбоновая кислота (*совместно с Г. Л. Стадниковым*) 456

Естественный и искусственный катализ белковых тел ... 457

Металлизирование организмов ... 469

О связи между каталитическим и ферментативным расщеплением белков (*совместно с В. С. Садиковым*) ... 476

О гидролизе белков разбавленными кислотами (*совместно с В. С. Садиковым*) 480

Автоклавный гидролиз дипептидов и ангидридов аминокислот (*совместно с Н. И. Гавриловым*) ... 484

Химическая природа «организатора» — в работах Н. В. Насонова,— вызывающего рост вторичных конечностей у аксолотля ... 491

Цикложирные кислоты с химиотерапевтическим действием (*совместно с Л. С. Бондарь*) ... 493

РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Об электролитическом состоянии растворов солей и некоторых кислот в метиловом алкоголе (*совместно с С. Крапивиным*) ... 505

Уголь как «противогаз» (*совместно с В. С. Садиковым*) ... 518

О действии лучей радия на циклогексен ... 546

Об адсорбции активированным углем хлоридов щелочных металлов в водных растворах (*совместно с А. А. Баландиным*) ... 547

Новые смолы фенолфталеинового ряда (*совместно с Б. В. Максоровым*) ... 555

Получение хлоропренового каучука из ацетилена. (Предварительное сообщение) (*совместно с Н. С. Козловым, Р. С. Штер и Н. Г. Песиным*) ... 560

Химия ультравысоких давлений ... 564

Оптический метод исследования углеводородов. 1. Задачи раман-спектроскопии углеводородов и перспективы ее применения (*совместно с Г. С. Ландсбергом*) ... 570

ПРИЛОЖЕНИЯ

|*А. А. Баландин.*| *Н. Е. Зелинская, А. Н. Зелинский.* Жизнь и научная деятельность Н. Д. Зелинского ... 577

Библиография трудов Н. Д. Зелинского (|*Н. И. Шуйкин*|) ... 642

Примечания ... 676

Николай Дмитриевич Зелинский
Избранные труды

Утверждено к печати
Редакционной коллегией серии «Классики науки»

Редакторы *Л. С. Поваров* и *Н. Г. Явкина*
Технический редактор *Т. А. Прусакова*

Сдано в набор 20/V 1968 г. Подписано к печати 10/XII 1968 г.
Формат 70×90$^{1}/_{16}$. Печ. л. 43 + 4 вкл. Усл. печ. л. 50,89
Уч.-изд л. 42,9. Тираж 2000 экз. Тип. зак № 683

Цена 3 р. 25 к.

Издательство «Наука»
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



Н Зелинский



Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ. 1929 г.
(рисунок Н. Е. Зелинской)



ПРОФЕССОРА МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА, УШЕДШИЕ В ОТСТАВКУ В 1911 Г. В ЗНАК ПРОТЕСТА ПРОТИВ РЕАКЦИОННОЙ ПОЛИТИКИ КАССО.

Стоят (слева направо) И. П. АЛЕКСИНСКИЙ, В. К. РОТ, Н. Д ЗЕЛИНСКИЙ, П Н ЛЕБЕДЕВ, А. А. ЭЙХЕНВАЛЬД, Г Ф ШЕРШЕНЕВИЧ, Б. М. ХВОСТОВ, А. С. АЛЕКСЕЕВ, Ф А. РЕЙН, Д М ПЕТРУШЕВСКИЙ, Б. К. МЛОДЗИЕВСКИЙ, В. И ВЕРНАДСКИЙ, С. А. ЧАПЛЫГИН, Н. В. ДАВЫДОВ.

Сидят (слева направо) В П. СЕРБСКИЙ, К. А. ТИМИРЯЗЕВ, Н А. УМОВ, П. А. МИНАКОВ, А. А. МАНУЙЛОВ, М А. МЕНЗБИР, А. Б. ФОХТ, В. Д. ШЕРВИНСКИЙ, В К. ЦЕРАСКИЙ, Е Н ТРУБЕЦКОЙ.





ПАМЯТНАЯ БРОНЗОВАЯ МЕДАЛЬ
К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

Н. Д.
ЗЕЛИНСКИЙ

ИЗБРАННЫЕ
ТРУДЫ





3 р. 25